ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

56. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

SECHSUNDFÜNFZIGSTER BAND

Mit 324 Textfiguren

(Abgeschlossen Juli—August 1929)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1929

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 8. Juli 1929.

Seite

W. Heisenberg und **W. Pauli**, Zur Quantendynamik der Wellenfelder. (Eingegangen am 19. März 1929) 1

Theodor Sexl, Zur wellenmechanischen Berechnung der radioaktiven Zerfallskonstanten. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1929) . . . 62

Theodor Sexl, Zur Theorie der bei der wellenmechanischen Behandlung des radioaktiven α-Zerfalls auftretenden Differentialgleichung. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 15. April 1929) 72

W. Hanle, Messung von Anregungsfunktionen im Heliumspektrum. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1929) 94

Werner Kroebel, Über die Entstehung der langwelligen ultraroten Strahlung des Quecksilbers. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1929) 114

A. Press, Über den allgemeinen thermodynamischen integrierenden Faktor der Entropiefunktion. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1929) 131

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 13. Juli 1929.

C. Cranz und **H. Schardin**, Kinematographie auf ruhendem Film und mit extrem hoher Bildfrequenz. Mit 42 Abbildungen. (Eingegangen am 23. April 1929) 147

H. Sponer und **William W. Watson**, Die Molekülabsorption des Jods im Vakuumultraviolett. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1929) 184

W. Weizel und **E. Pestel**, Gesetzmäßigkeiten im Bandenspektrum des Heliums. Schwingungsquanten von He_2 und He_2^+. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Rostock.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1929) 197

L. Kellner, geb. **Sperling**, Untersuchungen im Spektralgebiet zwischen 20 und 40 μ. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1929) 215

Magdalene Forró, Über die NaCl-Phosphore mit Cu^I-Zusatz. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1929) 235

Berthold Lammert, Herstellung von Molekularstrahlen einheitlicher Geschwindigkeit. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität, Nr. 13.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Mai 1929) 244

Seite

H. Rausch von Traubenberg und **R. Gebauer,** Über den Starkeffekt II. Ordnung bei der Balmerserie des Wasserstoffs. II. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1929) 254

Heinrich Margenau, Die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz bei hohen Stromdichten im Lichte der Sommerfeldschen Elektronentheorie. (Eingegangen am 26. April 1929) 259

G. v. Gleich, Über die Grundlagen der Einsteinschen Gravitationstheorie. (Eingegangen am 8. Mai 1929) 262

K. C. Kar und **K. K. Mukherji,** Das Strahlungsgesetz nach der Schrödingerschen Theorie. (Eingegangen am 22. Mai 1929) 286

Wilhelm Krottmayer, Der Fizeausche Versuch und die spezielle Relativitätstheorie. (Eingegangen am 23. Mai 1929) 288

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 19. Juli 1929.

H. Schüler und **H. Brück,** Über Hyperfeinstrukturen in Triplettspektren und ihre Bedeutung für die Bestimmung von Kernmomenten. (2. Mitteilung.) (Mitteilung aus dem Einsteinturm, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juni 1929) . . . 291

N. v. Raschevsky, Zur Theorie der bei Diffusion in kleinen Tropfen entstehenden Gleichgewichtsfiguren im Zusammenhang mit dem Formproblem in der Physik. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 7. April 1929) . . 297

E. Schmid und **O. Vaupel,** Festigkeit und Plastizität von Steinsalzkristallen. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.) Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1929) 308

Hermann Weyl, Elektron und Gravitation. I. (Eingegangen am 8. Mai 1929) 330

V. Kondratjew und **A. Leipunsky,** Zur Frage nach der Geschwindigkeit der Molekülbildung aus freien Atomen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1929) 353

M. Podaschewsky, Über die Wirkung der plastischen Deformation auf den inneren Photoeffekt in Steinsalzkristallen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1929) 362

Arthur Korn, Die Brücke von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik. (Eingegangen am 25. Mai 1929) 370

Bernhard Schulze, Die Anregung des sichtbaren „roten" und „blauen" Argonspektrums durch Elektronenstoß. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Mai 1929) 378

M. Masima und **G. Sachs,** Wärmeeffekte bei der Dehnung von Messingkristallen. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Mai 1929) 394

H. Siedentopf, Über ein Beleuchtungsdiagramm zur Darstellung optischer Äquivalenzen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Mai 1929) . . . 397

Ernst Lindberg, Über die *M*-Serie des Rheniums. (Eingegangen am 1. Juni 1929) 402

G. Hoffmann und **H. Pose,** Nachweis von Atomtrümmern durch Messung der Ionisation eines einzelnen H-Strahls. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1929) 405

Seite

P. Tartakowsky, Über die Beugung der Elektronen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1929) 416

G. Maneff, Über die Schwarzschildsche Gleichung der allgemeinen Relativitätstheorie. (Eingegangen am 16. Mai 1929) 421

Vladimir Glumac, Beitrag zur theoretischen Begründung der kinetischen Gastheorie. (Eingegangen am 28. Mai 1929) 432

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 29. Juli 1929.

S. Levy und **H. Rausch v. Traubenberg,** Über eine Intensitätsbeeinflussung der Balmerserie im Kanalstrahl durch schwache Magnetfelder. (Eingegangen am 4. Juli 1929) 435

S. Arzybyschew und **I. Parfianowitsch,** Das Wärmeleitvermögen des Eises. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1929) 441

P. Böning, Zur Natur des elektrischen Durchschlags fester Körper. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1929) 446

A. Filippov und **W. Prokofjew,** Anomale Dispersion des Natriumdampfes im Sichtbaren und Ultraviolett. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1929) 458

v. Göler und **G. Sachs,** Walz- und Rekristallisationstextur regulär-flächenzentrierter Metalle. III. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.) Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1929) 477

v. Göler und **G. Sachs,** Walz- und Rekristallisationstextur regulär-flächenzentrierter Metalle. IV. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.) Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1929) 485

v. Göler und **G. Sachs,** Walz- und Rekristallisationstextur regulär-flächenzentrierter Metalle. V. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.) Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 23 Mai 1929) 495

Werner Ende, Intensitätsmessungen an Multipletts von Quecksilber und Neon bei Anregung der Linien durch Elektronenstoß. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Mai 1929) 503

W. Boas und **E. Schmid,** Bemerkungen zur Kristallplastizität. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Mai 1929) 516

R. Gülke, Über die Polarisation der Thallium-Fluoreszenz. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Mai 1929) 524

Magdalene Forró, Über die Absorptionsspektra einiger Alkalihalogenidphosphore bei hohen Temperaturen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1929) 534

F. Sauerwald und **Th. Sperling,** Über die Beeinflussung der Umwandlungspunkte von Eisen und Stahl durch Verformung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1929) 544

Seite

K. Sommermeyer, Ein neues Spektrum der gasförmigen Alkalihalogenide und seine Deutung. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1929) . . 548

O. Oldenberg, Über den Zerfall von Molekülen durch Rotation. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juni 1929) 563

F. Sauerwald und **K. A. Pohle,** Über den Bruchvorgang in Eisen bei tiefen Temperaturen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. Juni 1929) . . 576

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 12. August 1929.

Adolf Smekal, Zur Feldstärkenabhängigkeit der Ionenleitung in Salzkristallen. (Eingegangen am 13. Juni 1929) 579

Franz Quittner, Feldstärkenabhängigkeit des elektrischen Ionenleitvermögens von Einkristallen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juni 1929) 597

H. Kopfermann und **W. Tietze,** Die Linienabsorption des Quecksilberdampfes für die Linie 2537 Å. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1929) 604

J. A. Prins, Über die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten und Lösungen. Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1929) . . . 617

G. J. Sizoo, Über das Magnetisierungsdiagramm von Eiseneinkristallen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1929) 649

P. Clausing, Über die Entropieverminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen. (Eingegangen am 8. Juni 1929) 671

N. R. Sen, Über die Trennung der Wasserstofflinien in parallelen und gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. April 1929) 673

S. S. Bhatnagar, R. S. Gupta, K. G. Mathur und **K. N. Mathur,** Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf kolloidale Lösungen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. April 1929) 684

Antonio Carrelli, Über die longitudinale Verteilung der Photoelektronen. (Eingegangen am 24. Mai 1929) 694

Herbert Schober, Eine neue Formel zur Darstellung der Helladaptation des menschlichen Auges in Abhängigkeit von Reizstärke und Wirkungszeit bei weißen Lichtreizen. (Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Wien.) (Eingegangen am 3. Juni 1929) 702

K. Nikolsky, Ableitung der Dispersionsformel nach der Diracschen Theorie des Elektrons. (Eingegangen am 8. Juni 1929) 709

Felix Joachim v. Wiśniewski, Über eine mögliche Interpretation des elektromagnetischen Feldes des Lichtes. (Eingegangen am 10. Juni 1929) . . 713

Raschco Zaycoff, Zu der neuesten Formulierung der Einsteinschen einheitlichen Feldtheorie. (Eingegangen am 6. Juni 1929) 717

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 16. August 1929.

W. Weizel, Bandenspektren leichter Moleküle. I. Das Spektrum von He_2 und H_2. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Rostock.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juli 1929) 727

Seite

W. E. Schmid, Röntgenographische Untersuchung statistischer Anisotropie in Kristallhaufwerken. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1929) 740

W. Bothe und **W. Kolhörster,** Das Wesen der Höhenstrahlung. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juni 1929) 751

W. Lenz, Die Wellenfunktion und Geschwindigkeitsverteilung des entarteten Gases. (Eingegangen am 5. Juni 1929) 778

G. v. Hevesy und **W. Seith,** Der radioaktive Rückstoß im Dienste von Diffusionsmessungen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juni 1929) . . . 790

W. Seith, Die Leitfähigkeit fester Bleihalogenide. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Juni 1929) 802

L. L. Whyte, Über die Eigenschaften einer einheitlichen physikalischen Theorie. I. Das Vorhandensein einer universellen Konstante von der Dimension einer Länge. (Eingegangen am 8. Juli 1929) 809

W. Alexandrow, Über den Wahrscheinlichkeitsfluß in der Diracschen Erweiterung der Wellenmechanik. (Eingegangen am 15. Juni 1929) . . . 818

W. Alexandrow, Die Hyperbelbahnen der α-Strahlenteilchen im Rutherfordschen Versuch nach der erweiterten Wellenmechanik. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Juli 1929) 830

Heinrich Mandel, Über den Zusammenhang zwischen der Einsteinschen Theorie des Fernparallelismus und der fünfdimensionalen Feldtheorie. (Eingegangen am 14. Juni 1929) 838

P. Lasareff, Über das Gesetz der Wirkung der kurzdauernden Lichtreize auf das Auge beim Dunkelsehen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. Juli 1929) 845

Wilhelm Anderson, Über die Grenzdichte der Materie und der Energie. (Eingegangen am 21. Juni 1929) 851

Kotaró Honda, Über den gyromagnetischen Effekt und die magnetische Ablenkung von Atomstrahlen auf Grund der neuen Theorie des Magnetismus. (Eingegangen am 15. Mai 1929) 857

Raschco Zaycoff, Herleitung der Dirac-Whittakerschen Wellengleichungen aus der Einsteinschen einheitlichen Feldtheorie. (Eingegangen am 21. Juni 1929) 862

Autorenregister 865

Zur Quantendynamik der Wellenfelder.

Von **W. Heisenberg** in Leipzig und **W. Pauli** in Zürich.

(Eingegangen am 19. März 1929.)

Einleitung. — I. Allgemeine Methode. § 1. Lagrangesche und Hamiltonsche Form von Feldgleichungen, Energie und Impulsintegrale. § 2. Kanonische Vertauschungsrelationen (V.-R.) für stetige Raum–Zeit-Funktionen. Energie und Impulssatz in der Quantendynamik. § 3. Relativistische Invarianz der V.-R. bei invarianter Lagrangefunktion. — II. Aufstellung der Grundgleichungen der Theorie für elektromagnetische Felder und Materiewellen. § 4. Schwierigkeiten der Quantelung der Maxwellschen Gleichungen, Notwendigkeit von Zusatzgliedern. § 5. Über das Verhältnis der hier aufgestellten Gleichungen zu früheren Ansätzen für die Quantenelektrodynamik ladungsfreier Felder. § 6. Differential- und Integralform der Erhaltungssätze von Energie und Impuls für das gesamte Wellenfeld. — III. Annäherungsmethoden zur Integration der Gleichungen und physikalische Anwendungen. § 7. Aufstellung der Differenzengleichungen für die Wahrscheinlichkeitsamplituden. § 8. Berechnung der Eigenwertstörung bis zur zweiten Ordnung in den Wechselwirkungsgliedern. § 9. Über die gemäß der Theorie beim Durchgang von Elektronen durch Potentialschwellen zu erwartende Lichtemission.

Einleitung. In der Quantentheorie ist es bisher nicht möglich gewesen, mechanische und elektrodynamische Gesetzmäßigkeiten, elektro- und magnetostatische Wechselwirkungen einerseits, durch Strahlung vermittelte Wechselwirkungen andererseits widerspruchsfrei zu verknüpfen und unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu betrachten. Insbesondere ist es nicht gelungen, die endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Kraftwirkungen in korrekter Weise zu berücksichtigen. Diese Lücke auszufüllen, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit. Zur Erreichung dieses Zieles wird es notwendig sein, einen relativistisch invarianten Formalismus anzugeben, welcher die Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischem Feld und damit auch zwischen Materie und Materie zu behandeln gestattet. Dieses Problem scheint grundsätzlich verknüpft mit den großen Schwierigkeiten, die bisher nach Dirac einer relativistisch invarianten Formulierung des Einelektronenproblems entgegenstehen, und man wird eine völlig befriedigende Lösung der hier gestellten Aufgabe erst nach Klärung jener grundsätzlichen Schwierigkeiten erreichen. Trotzdem hat es den Anschein, als ob sich das Retardierungsproblem von den erwähnten tiefer liegenden Fragen trennen ließe; während diese ohne jede Hilfe von seiten der klassischen Theorie angegriffen werden müssen, scheint das Retardierungsproblem noch durch korrespondenzmäßige Betrachtungen lösbar.

Bekanntlich ist in der klassischen Punktmechanik eine relativistisch invariante Formulierung des Mehrkörperproblems mit Hilfe der Hamilton-

schen Theorie nicht durchführbar. Daher wird man auch nicht hoffen dürfen, daß sich in der Quantentheorie eine relativistisch invariante Behandlung der Mehrkörperprobleme mit Differentialgleichungen im Konfigurationsraum oder den entsprechenden Matrizen wird erreichen lassen, zumal eine solche Behandlung untrennbar mit einer der Einführung von Lichtquanten äquivalenten Quantelung der elektromagnetischen Wellen verknüpft erscheint. So dürfte sich z. B. die von Eddington angegebene Gleichung* für das Zweielektronenproblem, in die der vierdimensionale Abstand zweier Weltpunkte wesentlich eingeht, kaum mit dem Experiment in Einklang bringen lassen, denn diese Gleichung liefert Wechselwirkungen zwischen den Elektronen, die von den nach der Maxwellschen Theorie zu erwartenden retardierten Potentialen qualitativ völlig verschieden sind; diese Verschiedenheit würde auch im Grenzfall hoher Quantenzahlen und vieler Elektronen bestehen bleiben, also zu Widersprüchen führen. Vielmehr wird das korrespondenzmäßige Analogon zu der hier angestrebten Theorie einerseits die Maxwellsche Theorie, andererseits die im Sinne einer klassischen Kontinuumstheorie umgedeutete Wellengleichung des Einelektronenproblems sein. Eine formal befriedigende Zusammenfassung dieser beiden Feldtheorien ist schon Schrödinger** gelungen; geht man für das Einelektronenproblem von der Diracschen Gleichung aus, so ist der entsprechende Zusammenhang von Tetrode*** hergestellt worden. Die hier angestrebte Theorie verhält sich also zu der eben erwähnten konsequenten Feldtheorie, wie die Quantenmechanik zur klassischen Mechanik, indem sie nämlich aus dieser Feldtheorie durch Quantelung (Einführung nicht-kommutativer Größen oder entsprechender Funktionale) hervorgeht, und bildet in ihrem formalen Gehalt eine konsequente Fortführung der Untersuchungen von Dirac****, Pauli und Jordan† über die Strahlung, von Jordan, Klein und Wigner†† über das Mehrkörperproblem. Ein ähnlicher Versuch ist kürzlich von Mie††† unternommen worden; das korrespondenzmäßige Analogon dieses Versuches ist die Miesche Theorie des Elektrons;

---

* A. S. Eddington, Proc. Roy. Soc. **121**, 524, 1928; **122**, 358, 1929.

** E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **82**, 265, 1927.

*** H. Tetrode, ZS. f. Phys. **49**, 858, 1928; vgl. auch F. Möglich, ebenda **48**, 852, 1928.

**** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 243 und 710, 1927.

† P. Jordan und W. Pauli jun., ZS. f. Phys. **47**, 151, 1928.

†† P. Jordan und O. Klein, ebenda **45**, 751, 1927; P. Jordan und E. Wigner, ebenda **47**, 631, 1928.

††† G. Mie, Ann. d. Phys. (4) **85**, 711, 1928.

diese Theorie bleibt allerdings vorläufig ein formales Schema, solange die klassische Feldgleichung nicht gefunden ist, deren Integration in befriedigender Weise Elektronen liefert; also ist die Miesche Quantentheorie des Feldes, die sonst viel Ähnlichkeit mit der hier angestrebten Theorie aufweist, zunächst praktisch nicht anwendbar.

Auch der hier versuchten Theorie haften noch mancherlei Mängel an. Wie schon erwähnt, bleiben die grundsätzlichen von Dirac betonten Schwierigkeiten der relativistischen Wellengleichung unverändert bestehen*. Ferner führen die Formeln der Theorie zu einer unendlichen Nullpunktsenergie für die Strahlung und enthalten noch die Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst als unendliche additive Konstante. Naturgemäß liefert die Theorie auch keinerlei Aufschluß über die Möglichkeit von Zerstrahlungsprozessen der elektrischen Elementarteilchen und über die Bevorzugung der antisymmetrischen Wellenfunktionen im Konfigurationsraum vor den symmetrischen bei mehreren Elektronen oder Protonen durch die Natur. Doch sind diese Schwierigkeiten von einer solchen Art, daß sie die Anwendung der Theorie auf viele physikalische Probleme nicht stören. Die hier entwickelten Methoden gestatten z. B. die mathematische Behandlung gewisser feinerer Züge in der Theorie des Augereffekts und verwandter Erscheinungen, sowie die Berücksichtigung der Retardierung der Potentiale bei der Berechnung der Energiewerte der stationären Zustände der Atome. Letzteres dürfte insbesondere für die Theorie der Feinstruktur der Orthoheliumlinien von Bedeutung sein. Ferner enthält der hier durchgeführte Formalismus die bisherigen Methoden (Quantenmechanik, Diracsche Theorie der Strahlung) als Spezialfälle erster Näherung. Im ganzen möchten wir hieraus schließen, daß auch die spätere endgültige Theorie wesentliche Züge mit der hier versuchten gemeinsam haben wird. Erwähnt sei noch, daß auch eine Quantelung des Gravitationsfeldes, die aus physikalischen Gründen notwendig zu sein scheint**, mittels eines zu dem hier verwendeten völlig analogen Formalismus ohne neue Schwierigkeiten durchführbar sein dürfte.

---

* Besonders frappant äußert sich diese Schwierigkeit, wie O. Klein, ZS. f. Phys. **53**, 157, 1929 gezeigt hat, in dem Umstand, daß gemäß der Diracschen Theorie die Elektronen Potentialsprünge von der Größenordnung $V = mc^2/e$ entgegen dem klassischen Energiesatz unter Umständen ungehindert durchqueren können. Eine analoge Folgerung aus der Theorie scheint auch vorläufig eine nähere theoretische Behandlung des Baues der Kerne zu vereiteln.

** A. Einstein, Berl. Ber. 1916, S. 688, vgl. besonders S. 696, wo die Notwendigkeit, die Emission von Gravitationswellen quantentheoretisch zu behandeln, betont wird. Ferner O. Klein, ZS. f. Phys. **46**, 188, 1927, vgl. besonders die Anmerkung ** auf S. 188 dieser Arbeit.

I. Allgemeine Methode.

§ 1. Lagrangesche und Hamiltonsche Form von Feldgleichungen, Energie- und Impulsintegrale. Es sei eine Lagrangesche Funktion L vorgegeben, die von gewissen stetigen Raum-Zeitfunktionen $Q_\alpha\,(x_1, x_2, x_3, t)$ sowie von ihren ersten Ableitungen nach den Koordinaten abhängen möge. Die Differentialgleichungen, denen die Feldgrößen Q_α genügen müssen, mögen aus dem Variationsprinzip

$$\delta \int L\left(Q_\alpha, \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}, \dot{Q}_\alpha\right) dV\, dt = 0 \tag{1}$$

entspringen, wenn die Variation der Q_α als am Rande des Integrationsgebiets verschwindend angenommen wird. Es ist hierin $\dot{Q}_\alpha$ für die zeitliche Ableitung $\frac{\partial Q_\alpha}{\partial t}$ an einer festen Raumstelle geschrieben, der Index α soll die verschiedenen, in beliebiger endlicher Zahl vorhandenen Zustandsgrößen unterscheiden, während der Index i sich auf die drei Raumkoordinaten bezieht. Wir verwenden im folgenden stets für Indices der ersteren Art griechische, für solche der letzteren Art lateinische Buchstaben. Die aus (1) folgenden Differentialgleichungen lauten bekanntlich:

$$\frac{\partial L}{\partial Q_\alpha} - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_\alpha} = 0. \tag{2}$$

Um die Analogie zur gewöhnlichen Punktmechanik hervortreten zu lassen, führen wir zuerst die allein über das räumliche Volumen integrierte Lagrangefunktion

$$\bar{L} = \int L\, dV \tag{3}$$

ein. Dann gilt für am Rande verschwindendes δQ_α gemäß partieller Integration

$$\delta \bar{L} = \int \sum_\alpha \left(\frac{\partial L}{\partial Q_\alpha} - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}} \right) \delta Q_\alpha\, dV.$$

Aus diesem Grunde heißt

$$\frac{\delta \bar{L}}{\delta Q_\alpha} = \frac{\partial L}{\partial Q_\alpha} - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}} \tag{4}$$

die Hamiltonsche oder funktionale Ableitung von $\bar{L}$ nach Q_α an der ins Auge gefaßten Raumstelle P mit den Koordinaten x_1, x_2, x_3. Man kann sie definieren als den Limes des Quotienten

$$\frac{\delta \bar{L}}{\delta Q_{\alpha;\,P}} = \lim \frac{\bar{L}\,(Q_\alpha + \delta Q_\alpha) - \bar{L}\,(Q_\alpha)}{\int \delta Q_\alpha\, dV},$$

wenn im Zähler sich die beiden Werte von $\bar{L}$ dadurch unterscheiden, daß nur eine der Zustandsgrößen Q_α in einem Falle eine verschiedene Raumfunktion ist als im anderen, während im Limes nicht nur das Integral des Nenners gegen Null konvergieren soll, sondern auch das Intervall, in welchem δQ_α als von Null verschieden angenommen wird, sich auf einzigen Raumpunkt P — denjenigen, in welchem die funktionale Ableitung von $\bar{L}$ ermittelt werden soll — zusammenzieht. Da trivialerweise gilt:

$$\frac{\delta \bar{L}}{\delta \dot{Q}_{\alpha;\,P}} = \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_\alpha}\right)_P,$$

lauten dann die Feldgleichungen

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{\delta \bar{L}}{\delta \dot{Q}_{\alpha;\,P}} = \frac{\delta \bar{L}}{\delta Q_{\alpha;\,P}}. \tag{2'}$$

Ebenso wie in der Punktmechanik bestimmen die Gleichungen (2) oder (2') das Verhalten der Zustandsgrößen in allen folgenden Zeitpunkten, wenn diese selbst sowie ihre ersten Ableitungen zu einem bestimmten Zeitpunkt gegeben sind. An die Stelle der endlichen vielen Zustandsgrößen q_i der Punktmechanik tritt hier ein Kontinuum von Zustandsgrößen oder, genauer gesagt: endlich viele Kontinua, nämlich die Zustandsfunktionen $Q_\alpha(x_1, x_2, x_3)$. Dagegen sind die Raumkoordinaten x_1, x_2, x_3 nicht als Zustandsgrößen, sondern als Parameter aufzufassen.

In der Tat kann man den Fall kontinuierlich vieler Freiheitsgrade, wo die Zustandsgrößen Raumfunktionen sind, stets durch Grenzübergang aus dem Fall endlich vieler Freiheitsgrade gewinnen. Es sei der Volumenbereich, in dem die Feldgrößen definiert sind, der Einfachheit halber endlich und möge in kongruente parallelepipedische Zellen mit den Kantenlängen $\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta x_3$ eingeteilt sein. Dann ersetze man die stetigen Raumfunktionen $Q_\alpha(x_1, x_2, x_3)$ durch Treppenfunktionen, die innerhalb einer Zelle konstante Werte haben. Denkt man sich die Zellen entsprechend den drei Raumkoordinaten durch drei laufende Nummern l, m, n gekennzeichnet, so haben wir nunmehr die endlich vielen Zustandsgrößen $Q_{\alpha,\,l,\,m,\,n}$. Ersetzt man noch im Ausdruck für $\bar{L}$ das Integral durch eine Summe und die räumlichen Ableitungen durch Differenzenquotienten gemäß

$$\frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_1} = \frac{Q_{\alpha,\,l+1,\,m,\,n} - Q_{\alpha,\,l,\,m,\,n}}{\Delta x_1},$$

so lauten mit der Lagrangefunktion

$$\bar{L} = \Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3 \sum_{l,\,m,\,n} L\left(Q_{\alpha,\,l,\,m,\,n}, \frac{Q_{\alpha,\,l+1,\,m,\,n} - Q_{\alpha,\,l,\,m,\,n}}{\Delta x_1}, \cdots \dot{Q}_{\alpha,\,l,\,m\,n}\right) \tag{5}$$

die Bewegungsgleichungen der gewöhnlichen Punktmechanik

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial \bar{L}}{\partial \dot{Q}_{\alpha,\,l,\,m,\,n}} = \frac{\partial \bar{L}}{\partial Q_{\alpha,\,l,\,m,\,n}}. \tag{5'}$$

Es soll nun gezeigt werden, daß im Limes eines verschwindenden Volumens der zur Einteilung des Raumes benutzten Zellen aus den Gleichungen (5') der gewöhnlichen Punktmechanik gerade die Gleichungen (2) oder (2') für ein Kontinuum von Freiheitsgraden entstehen*. Zu diesem Zwecke genügt es offenbar, zu zeigen, daß

$$\lim \frac{1}{\Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3}\frac{\partial \bar{L}}{\partial Q_{\alpha,\,l,\,m,\,n}} \to \frac{\delta \bar{L}}{\delta Q_{\alpha;\,P}}.$$

Da in der Summe über l, m, n die Koordinate $Q_{\alpha,\,l,\,m,\,n}$ sowohl in dem zur Zelle l, m, n als auch in den zu den Zellen $l-1, m, n$; $l, m-1, n$; $l, m, n-1$ gehörigen Termen vorkommt, gilt nun

$$\frac{1}{\Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3}\frac{\partial \bar{L}}{\partial Q_{\alpha,\,l,\,m,\,n}} = \left(\frac{\partial L}{\partial Q_\alpha}\right)_{l,\,m,\,n} - \left[\left(\frac{\partial L}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_1}}\right)_{l,\,m,\,n} - \left(\frac{\partial L}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_1}}\right)_{l-1,\,m,\,n}\right]\frac{1}{\Delta x_1} - \cdots$$

und dies konvergiert bei beliebiger Verfeinerung der Zelleneinteilung in der Tat gegen

$$\frac{\partial L}{\partial Q_\alpha} - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\partial L}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}} = \frac{\delta \bar{L}}{\delta Q_{\alpha;\,P}},$$

wie behauptet wurde.

Wir kommen nun dazu, analog wie in der Punktmechanik statt der Lagrangeschen eine Hamiltonsche Form der Feldgleichungen einzuführen. Zunächst definiere man die zu den Feldgrößen Q_α kanonisch konjugierten „Impulse" P_α gemäß

$$P_\alpha = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_\alpha}, \tag{6}$$

sodann die Hamiltonsche Funktion H gemäß

$$H\left(P_\alpha, Q_\alpha, \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}\right) = \sum_\alpha P_\alpha \dot{Q}_\alpha - L. \tag{7}$$

* Vgl. hierzu auch G. Mie, l. c., § 4 und 5.

Durch Variieren von H nach den Variablen P_α, Q_α, $\frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}$ folgt gemäß (6)

$$\delta H = \sum_\alpha \left(\frac{\partial H}{\partial P_\alpha} \delta P_\alpha + \frac{\partial H}{\partial Q_\alpha} \delta Q_\alpha + \sum_i \frac{\partial H}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}} \delta \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i} \right)$$

$$= \sum_\alpha \dot{Q}_\alpha \delta P_\alpha - \sum_\alpha \left(\frac{\partial L}{\partial Q_\alpha} \delta Q_\alpha + \sum_i \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}} \delta \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i} \right),$$

also gilt erstens

$$\frac{\partial H}{\partial P_\alpha} = \dot{Q}_\alpha, \tag{8}$$

und zweitens

$$-\left(\frac{\partial H}{\partial Q_\alpha}\right)_{P_\alpha} = \left(\frac{\partial L}{\partial Q_\alpha}\right)_{\dot{Q}_\alpha}, \quad -\left(\frac{\partial H}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}}\right)_{P_\alpha} = \left(\frac{\partial L}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}}\right)_{\dot{Q}_\alpha} = P_{\alpha i}. \tag{9}$$

Die neben die Klammern geschriebenen Variablen sind bei den betreffenden Differentiationen konstant zu halten, ferner haben wir für spätere Zwecke eine neue Abkürzung $P_{\alpha i}$ eingeführt.

Aus (8) und (9) folgen mit Rücksicht auf (2) die kanonischen Feldgleichungen

$$\dot{Q}_\alpha = \frac{\partial H}{\partial P_\alpha}, \quad \dot{P}_\alpha = -\left[\frac{\partial H}{\partial Q_\alpha} - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial H}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}} \right], \tag{10}$$

oder mit Einführung von

$$\overline{H} = \int H \, dV, \tag{11}$$

$$\dot{Q}_{\alpha;\,P} = \frac{\delta \overline{H}}{\delta P_{\alpha;\,P}}, \quad \dot{P}_{\alpha;\,P} = -\frac{\delta \overline{H}}{\delta Q_{\alpha;\,P}}. \tag{I}$$

Sie entspringen dem Variationsprinzip

$$\delta \int L \, dV \, dt = \delta \int \left[\sum_\alpha P_\alpha \dot{Q}_\alpha - H\left(P_\alpha, Q_\alpha, \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}\right) \right] dV \, dt = 0, \tag{12}$$

worin jetzt P_α und Q_α als unabhängig zu variierende Raumfunktionen zu betrachten sind, deren Variation an den Grenzen verschwinden soll. Die kanonischen Feldgleichungen bestimmen den weiteren zeitlichen Verlauf der Raumfunktionen P_α und Q_α, wenn dieser für einen gewissen Zeitmoment $t = t_0$ beliebig vorgegeben ist.

Bei den folgenden Rechnungen wird übrigens nur von der Form (12) des Variationsprinzips Gebrauch gemacht, und es ist unwesentlich, ob der Integrand von (12) durch Elimination der P_α in eine Funktion von

Q_α, $\frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}$ und $\dot{Q}_\alpha$ allein übergeführt werden kann oder nicht. Auch könnte man sich von der Voraussetzung befreien, daß H die räumlichen Ableitungen der P_α nicht enthält, doch wird dies für die späteren Anwendungen nicht erforderlich sein.

Wir wollen nun die (bisher nicht notwendig gewesene) Annahme einführen, daß die Hamiltonfunktion H die Zeitkoordinate nicht explizite enthält, und behaupten, daß in diesem Falle die Größe $\overline{H}$ zeitlich konstant ist. Durch partielle Integration findet man nämlich sogleich

$$\frac{d\overline{H}}{dt} = \int \sum_\alpha \left(\frac{\delta \overline{H}}{\delta P_{\alpha;\,P}} \dot{P}_{\alpha;\,P} + \frac{\delta \overline{H}}{\delta Q_{\alpha;\,P}} \dot{Q}_{\alpha;\,P} \right) d V_P,$$

wobei allerdings (wie auch stets im folgenden beim Nachweis zeitlicher Konstanz gewisser Volumenintegrale) die vom Rande des Integrationsgebiets herrührenden Terme* fortgelassen wurden. Bei Integration über den ganzen Raum bedeutet dies, daß die Feldgrößen im räumlich Unendlichen hinreichend rasch verschwinden müssen. Läßt man dies zu, so folgt aus dem angegebenen Ausdruck für $\frac{d\overline{H}}{dt}$ gemäß (I) unmittelbar die zeitliche Konstanz von $\overline{H}$. Bei allen physikalischen Anwendungen kann die Größe $\overline{H}$ (ebenso wie die Hamiltonsche Funktion der Punktmechanik) bei geeigneter Wahl der Zahlenfaktoren als Gesamtenergie des Systems interpretiert werden.

Außer dem Energieintegral $\overline{H}$ existieren noch andere Integrale

$$G_k = -\int \sum_\alpha P_\alpha \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_k} d V \qquad (k = 1, 2, 3) \tag{13}$$

die als Komponenten des Gesamtimpulses des Systems zu deuten sind. Analog wie beim Energieintegral muß hier angenommen werden, daß H auch die Raumkoordinaten nicht explizite enthält, auch muß wieder das Fortlassen von Oberflächenintegralen zugestanden werden. In der Tat folgt dann aus (13) durch sukzessive partielle Integration

$$\begin{aligned} \frac{d G_k}{dt} &= -\int \sum_\alpha \left(\dot{P}_\alpha \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_k} - \frac{\partial P_\alpha}{\partial x_k} \dot{Q}_\alpha \right) d V \\ &= \int \sum_\alpha \left(\frac{\delta H}{\delta Q_\alpha} \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_k} + \frac{\delta H}{\delta P_\alpha} \frac{\partial P_\alpha}{\partial x_k} \right) d V, \end{aligned}$$

* Diese geben Anlaß zu dem als Energiestrom durch die Grenzfläche deutbaren Oberflächenintegral

$$\int df \sum_i \left[\cos(n, x_i) \sum_\alpha \left(\frac{\partial H}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}} \dot{Q}_\alpha + \frac{\partial H}{\partial \frac{\partial P_\alpha}{\partial x_i}} \dot{P}_\alpha \right) \right].$$

durch Einsetzen der Ausdrücke

$$\frac{\delta H}{\delta Q_a} = \frac{\partial H}{\partial Q_a} - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial H}{\partial \frac{\partial Q_a}{\partial x_i}}, \quad \frac{\delta H}{\delta P_a} = \frac{\partial H}{\partial P_a}$$

folgt daraus aber weiter

$$\frac{dG_k}{dt} = -\int \sum_a \left[\sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial H}{\partial \frac{\partial Q_a}{\partial x_i}} \frac{\partial Q_a}{\partial x_k} \right) - \frac{\partial H}{\partial x_k} \right] dV,$$

was vollständig in ein Oberflächenintegral verwandelt werden kann und daher nach Voraussetzung verschwindet, so daß G_k in der Tat zeitlich konstant ist. Wenn keine Raumrichtung von vornherein ausgezeichnet ist, L und daher auch H also invariant sind gegenüber räumlichen Drehungen des Koordinatenachsenkreuzes, bilden die G_k die Komponenten eines Vektors, wie es sein muß.

§ 2. Kanonische Vertauschungsrelationen für stetige Raum-Zeit-Funktionen. Energie und Impulssatz in der Quantendynamik. Wir sind nun genügend vorbereitet, um auch in der Feldtheorie den Schritt von der klassischen zur Quantenphysik machen zu können. Dabei bedienen wir uns zunächst einer Methode, die der Verwendung von Matrizen oder Operatoren der Quantenmechanik entspricht, während wir auf die Methoden, die der Schrödingerschen Differentialgleichung im Koordinatenraum analog sind, erst später kurz eingehen werden. Die formale Übertragung der letztgenannten Methode in die Feldphysik begegnet der mathematischen Schwierigkeit, in sinngemäßer Weise im Funktionenraum ein Volumenelement zu definieren. Erstere Methode hat überdies den Vorteil, daß eine größere Freiheit in der Wahl der unabhängigen Veränderlichen besteht, indem kanonische Transformationen leichter ausgeführt werden können, und ferner, daß die Form der physikalischen Gesetze, in unserem Falle die Feldgleichungen und der Ausdruck für die Hamiltonsche Funktion direkt aus der klassischen Theorie übernommen werden kann. Der Unterschied zwischen klassischer und Quantenphysik kommt bei dieser Methode bekanntlich darin zum Ausdruck, daß die physikalischen Größen nunmehr durch im allgemeinen nicht kommutative Operatoren ersetzt werden. Im Falle der Quantenmechanik hängen diese physikalischen Zustandsgrößen erstens ab von der Zeit und zweitens diskontinuierlich von einem Index (oder mehreren), der die verschiedenen Freiheitsgrade unterscheidet, im Falle der Quantendynamik der Feldfunktionen gehen die genannten Indizes (zu einem Teil) in die stetig ver-

änderlichen Raumkoordinaten x_1, x_2, x_3 über, die demnach ebenso wie die Zeit t als gewöhnliche Zahlen (c-Zahlen) anzusehen sind.

Um die kanonischen V.-R.* für die kontinuierlichen Feldgrößen zu gewinnen, vollziehen wir, wie im vorigen Paragraphen, den Grenzübergang von dem Fall endlich vieler Freiheitsgrade, indem wir von der Lagrangefunktion (5) ausgehen, welche im Limes unendlich feiner Zelleneinteilung des Raumes in die Lagrangefunktion (3) übergeht. Führen wir das gewöhnliche δ-Symbol ein, welches durch

$$\delta_{ll'} = \left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ für } l \neq l' \\ 1 \quad , \quad l = l' \end{array} \right\} \tag{14}$$

definiert ist, ferner die Abkürzung

$$\delta_{l,\,m,\,n\,;\,l',\,m',\,n'} = \delta_{ll'}\,\delta_{mm'}\,\delta_{nn'}$$

und die Bezeichnung

$$\Delta V = \Delta x_1\,\Delta x_2\,\Delta x_3,$$

für das Volumen einer Zelle, so lauten die V.-R. bei endlich vielen Freiheitsgraden nach der gewöhnlichen Quantenmechanik

$$p_{\alpha,\,lmn}\,Q_{\beta,\,l'm'n'} - Q_{\beta,\,l'm'n'}\,p_{\alpha,\,lmn} = \frac{h}{2\pi i}\,\delta_{lmn\,;\,l'm'n'}\,\delta_{\alpha\beta}, \tag{15}$$

wozu noch die Vertauschbarkeit der verschiedenen Q untereinander sowie der verschiedenen p untereinander hinzukommt. Hierin ist

$$p_{\alpha,\,lmn} = \frac{\partial \overline{L}}{\partial \dot{Q}_{\alpha,\,lmn}} = \Delta V \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_{\alpha,\,lmn}},$$

so daß im Limes gilt

$$\lim_{\Delta V \to 0} \frac{1}{\Delta V}\,p_{\alpha,\,l,\,m,\,n} = P_\alpha(x_1,\,x_2,\,x_3).$$

Würden wir in Gleichung (14) nach Division durch ΔV zur Grenze $\Delta V \to 0$ übergehen, so würden wir also auf der rechten Seite Null erhalten. Wir erhalten jedoch ein sinnvolles Resultat, wenn wir (15) erst mit einer beliebigen Treppenfunktion f (c-Zahl) der Indizes $l'm'n'$ multiplizieren und über alle Zellen eines gewissen Raumstückes V' summieren, wenn wir im Limes $\Delta V \to 0$ die Funktion f derart gegen eine stetige Raumfunktion $f(x_1, x_2, x_3)$ konvergieren lassen, daß hierbei die Summe

$$\sum_{l'\,m'\,n'} f(l', m', n')\,\Delta V$$

in das Integral

$$\int_{V'} f(x_1' x_2' x_3')\,d\,V'$$

* Hier und im folgenden wird stets die Abkürzung V.-R. für Vertauschungsrelationen verwendet.

über das ausgewählte Raumstück übergeht. Wir erhalten zuerst

$$\sum_{l'm'n'} f(l'm'n')\,\Delta V\cdot\left[\frac{p_{\alpha,\,lmn}}{\Delta V}\,Q_{\beta,\,l'm'n'}-Q_{\beta,\,l'm'n'}\,\frac{p_{\alpha,\,lmn}}{\Delta V}\right]$$
$$=\frac{h}{2\pi i}\,\delta_{\alpha\beta}\begin{cases}f(l,m,n), & \text{wenn Zelle } l,m,n \text{ in } V',\\ 0 & \text{sonst.}\end{cases}$$

Und im Limes einer unendlich fein gewordenen Zelleneinteilung

$$\iiint_{V'} f(x_1',x_2',x_3')\,dV'\{P_\alpha(x_1x_2x_3)Q_\beta(x_1'x_2'x_3')-Q_\beta(x_1',x_2',x_3')\,P_\alpha(x_1,x_2,x_3)\}$$
$$=\frac{h}{2\pi i}\,\delta_{\alpha\beta}\begin{cases}f(x_1,x_2,x_3), & \text{wenn Punkt } x_1,x_2,x_3 \text{ in } V',\\ 0 & \text{sonst.}\end{cases}\qquad(16)$$

Übrigens kann hierin auch die Rolle von x_1, x_2, x_3 und x_1', x_2', x_3' vertauscht werden. Es ist zweckmäßig, dieses Resultat mittels des von Dirac eingeführten singulären Funktionssymbols $\delta(x)$ zu formulieren, das durch

$$\int_a^b f(x)\,\delta(x)\,dx=\begin{cases}f(0), & \text{wenn } x=0 \text{ in } (a,b),\\ 0 & \text{sonst}\end{cases}\qquad(17)$$

definiert ist. Es folgt hieraus, daß stets $\delta(-x)=\delta(x)$ gesetzt werden darf. Ferner gilt dann unter Einführung des Vektors $\mathfrak{r}$ mit den Komponenten x_1, x_2, x_3 und den Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned}&\delta(\mathfrak{r})=\delta(x_1)\,\delta(x_2)\,\delta(x_3),\quad \delta(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')=\delta(\mathfrak{r}',\mathfrak{r})=\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'),\\ &\int_{V'} f(x_1',x_2',x_3')\,\delta(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')\,dV'=\begin{cases}f(x_1,x_2,x_3), & \text{wenn } x_1,x_2,x_3 \text{ in } V',\\ 0 & \text{sonst.}\end{cases}\end{aligned}\right\}\qquad(17')$$

Schreiben wir für $P_\alpha(x_1x_2x_3)$, $Q_\alpha(x_1x_2x_3)$ kurz P_α, Q_α, für $P_\alpha(x_1',x_2',x_3')$, $Q_\alpha(x_1',x_2',x_3')$ dagegen P_α', Q_α', und führen wir als weitere Abkürzung das Klammersymbol

$$[F,G]\equiv FG-GF$$

ein, so lassen sich schließlich die kanonischen V.-R. für kontinuierliche Feldgrößen folgendermaßen schreiben:

$$\left.\begin{aligned}&[Q_\alpha,Q_\beta']=0,\quad [P_\alpha,P_\beta']=0,\\ &[P_\alpha,Q_\beta']=[P_\alpha',Q_\beta]=\frac{h}{2\pi i}\,\delta_{\alpha\beta}\,\delta(\mathfrak{r},\mathfrak{r}').\end{aligned}\right\}\qquad(II)$$

Es ist zu bemerken, daß diese Relationen für zwei verschiedene Raumstellen, aber stets für den gleichen Zeitpunkt gelten, und daß für die Werte der betreffenden Klammersymbole aus den Feldgrößen zu zwei verschiedenen Zeitpunkten zunächst noch nichts ausgesagt wird. Wenn

wir dagegen die Ableitung der δ-Funktion in der üblichen Weise definieren, nämlich

$$\int_a^b f(x)\,\delta'(x)\,dx = \begin{cases} -f'(0), \text{ wenn } x = 0 \text{ in } (a,b), \\ 0 \text{ sonst}, \end{cases} \tag{17''}$$

was aus (17) formal durch partielle Integration und Fortlassen der von den Grenzen herrührenden Glieder entsteht, so können die V.-R. (II) nach den Raumkoordinaten differenziert werden. So ergibt sich z. B.

$$\left.\begin{aligned} \left[P_a', \frac{\partial Q_a}{\partial x_i}\right] &= \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_i}\delta(\mathfrak{r},\mathfrak{r}'); \\ \left[P_a, \frac{\partial Q_a'}{\partial x_i'}\right] &= \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_i'}\delta(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_i}\delta(\mathfrak{r},\mathfrak{r}'); \\ \left[\frac{\partial P_a}{\partial x_i}, Q_a'\right] &= \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_i}\delta(\mathfrak{r},\mathfrak{r}'); \\ \left[\frac{\partial P_a'}{\partial x_i'}, Q_a\right] &= \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_i'}\delta(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_i}\delta(\mathfrak{r},\mathfrak{r}'), \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

wobei die letztere Gleichung aus $\delta(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') = \delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}') = \delta(\mathfrak{r}'-\mathfrak{r})$ folgt.

Um weiter zu kommen, muß die Differentiation einer Funktion von nicht vertauschbaren Größen nach einer dieser Größen definiert werden, was in bekannter Weise gemäß

$$\frac{\partial F(Q_1, Q_2, \ldots)}{\partial Q_1} = \lim_{\delta \to 0} \frac{F(Q_1+\delta, Q_2, \ldots) - F(Q_1, Q_2, \ldots)}{\delta}$$

geschehen soll, worin δ eine c-Zahl (multipliziert mit dem nicht hingeschriebenen Einheitsoperator) ist. Bei dieser Definition gilt die gewöhnliche Regel für die Differentiation des Produktes

$$\frac{\partial(F_1 F_2)}{\partial Q_1} = F_1\frac{\partial F_2}{\partial Q_1} + \frac{\partial F_1}{\partial Q_1}F_2,$$

worin auf Beibehaltung der Reihenfolge der Faktoren zu achten ist.

Nun sei F eine beliebige Funktion der P_a, $\frac{\partial P_a}{\partial x_i}$, Q_a, $\frac{\partial Q_a}{\partial x_i}$, die aber zunächst nur von den Werten dieser Funktionen an einer einzigen Raumstelle abhängen möge. Dann läßt sich, immer in Analogie zu den entsprechenden Entwicklungen der gewöhnlichen Quantenmechanik, leicht beweisen:

$$\left.\begin{aligned} [F, Q_a'] &= \frac{h}{2\pi i}\left[\frac{\partial F}{\partial P_a}\delta(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') + \sum_i \frac{\partial F}{\partial \frac{\partial P_a}{\partial x_i}}\frac{\partial}{\partial x_i}\delta(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')\right], \\ [P_a', F] &= \frac{h}{2\pi i}\left[\frac{\partial F}{\partial Q_a}\delta(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') + \sum_i \frac{\partial F}{\partial \frac{\partial Q_a}{\partial x_i}}\frac{\partial}{\partial x_i}\delta(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')\right]. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Diese Relationen sind nämlich offenbar gemäß (II) und (18) richtig, wenn für F eine der Feldgrößen P_α, Q_α, $\frac{\partial P_\alpha}{\partial x_i}$, $\frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}$ selbst eingesetzt wird, und man zeigt dann weiter, daß sie für $F_1 + F_2$ und $F_1 F_2$ richtig bleiben, wenn sie für F_1 und F_2 als richtig vorausgesetzt werden. Man gewinnt ferner aus (19) durch Integration unmittelbar die entsprechenden V.-R. für

$$\overline{F} = \int F \, dV,$$

nämlich

$$[\overline{F},\ Q'_\alpha] = \frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial F}{\partial P_\alpha} - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\partial F}{\partial \frac{\partial P_\alpha}{\partial x_i}}\right)_{\text{für } x_i = x'_i},$$

$$[P'_\alpha,\ \overline{F}] = \frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial F}{\partial Q_\alpha} - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\partial F}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}}\right)_{\text{für } x_i = x'_i}.$$

Mit Einführung der Symbole $\frac{\delta \overline{F}}{\delta P_\alpha}$ und $\frac{\delta \overline{F}}{\delta Q_\alpha}$ gemäß (4) läßt sich dies einfach schreiben:

$$[\overline{F},\ Q_\alpha] = \frac{h}{2\pi i}\frac{\delta \overline{F}}{\delta P_\alpha}, \quad [\overline{F},\ P_\alpha] = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\delta \overline{F}}{\delta Q_\alpha}, \tag{20}$$

worin die Variation stets an derselben Raumstelle zu bilden ist, auf die sich die in den Klammerausdrücken befindlichen Feldgrößen beziehen.

Wir sind nun genügend vorbereitet, um zur Diskussion der Feldgleichungen übergehen zu können. Diese übernehmen wir in der kanonischen Form (I) aus der klassischen Theorie:

$$\dot{Q}_\alpha = \frac{\delta \overline{H}}{\delta P_\alpha}, \quad \dot{P}_\alpha = -\frac{\delta \overline{H}}{\delta Q_\alpha}, \tag{I}$$

mit dem besonderen Zusatz jedoch, daß die hierin vorkommenden partiellen Differentiationen in dem oben definierten Sinne zu verstehen sind. Auch werden im allgemeinen besondere Vorschriften über die Reihenfolge der Faktoren in H erforderlich sein, die das klassische Vorbild nicht eindeutig zu bestimmen gestattet. Bei der späteren Anwendung jedoch wird H (im wesentlichen) eine quadratische Form der Feldgrößen, die Feldgleichungen werden also (im wesentlichen)* linear sein, so daß die Vorschrift (I) besagt, daß die Feldgleichungen genau so lauten wie die entsprechenden klassischen.

* Hamiltonfunktion und Feldgleichungen der Materiewellen enthalten Produkte der materiellen Feldgrößen ψ und ψ^* mit den elektromagnetischen Potentialen Φ_ν. Wir werden jedoch sehen, daß in unserer Theorie ψ und ψ^* mit den Φ_ν vertauschbar sind, so daß dieser Umstand nicht stört.

Vermöge (20) können die Feldgleichungen sofort in der Form geschrieben werden:

$$\dot{Q}_\alpha = \frac{2\pi i}{h}[\overline{H}, Q_\alpha], \qquad \dot{P}_\alpha = \frac{2\pi i}{h}[\overline{H}, P_\alpha],$$

aus der sodann durch einen ähnlichen Induktionsschluß wie oben für eine jede der dort betrachteten Größen F die Relation

$$\dot{F} = \frac{2\pi i}{h}[\overline{H}, F], \tag{21}$$

also auch für

$$\overline{F} = \int F dV$$

$$\dot{\overline{F}} = \frac{2\pi i}{h}[\overline{H}, \overline{F}] \tag{21'}$$

zu folgern ist*.

Aus dieser Gleichung können nun zwei Schlußfolgerungen gezogen werden, die für die widerspruchsfreie Durchführbarkeit der Theorie von grundlegender Wichtigkeit sind. Zuerst setzen wir in (21') $\overline{F} = \overline{H}$, woraus sich wegen $[\overline{H}, \overline{H}] \equiv 0$

$$\dot{\overline{H}} = 0, \quad \overline{H} = \text{const} \tag{22}$$

ergibt. Es gilt also auch hier der Energiesatz** [wobei natürlich angenommen wurde, daß H die Zeit nicht explizite enthält, da (21) nur für Größen zutrifft, welche diese Voraussetzung erfüllen]. Zweitens setzen wir in (21) für F eines der Klammersymbole $[Q_\alpha, Q'_\beta]$, $[P_\alpha, P'_\beta]$, $[P_\alpha, Q'_\beta]$, $[P'_\alpha, Q_\beta]$. Da gemäß (II) diese Klammersymbole alle c-Zahlen sind (genauer: c-Zahlen multipliziert mit Einheitsoperatoren), sind sie ihrerseits mit H vertauschbar, so daß die zeitlichen Ableitungen der Klammersymbole (bei festen Raumstellen) verschwinden. Dies bedeutet, daß bei Annahme der V.-R. (II) für einen gewissen Zeitpunkt $t = t_0$ sich diese V.-R. vermöge der Feldgleichungen (I) für einen benachbarten Zeitpunkt und damit für alle Zeiten reproduzieren. Hierdurch ist erst die Vereinbarkeit von (I) und (II) erwiesen.

---

* Die Rolle dieser Relation ist die, daß sie die Anwendung von Gleichungen wie

$$\dot{F} = \sum_\alpha \left[\frac{\partial F}{\partial Q_\alpha}\dot{Q}_\alpha + \frac{\partial F}{\partial P_\alpha}\dot{P}_\alpha + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}} \frac{\partial \dot{Q}_\alpha}{\partial x_i} + \frac{\partial F}{\partial \frac{\partial P_\alpha}{\partial x_i}} \frac{\partial \dot{P}_\alpha}{\partial x_i} \right) \right],$$

die unzulässig wäre, zu vermeiden gestattet.

** Man wird bemerken, daß wir hier im Gegensatz zu den älteren Darstellungen der Quantenmechanik die Annahme, $\overline{H}$ sei auf Diagonalform gebracht, nicht eingeführt haben, da dies zwar einen wichtigen, aber nicht den einzig möglichen Fall der physikalischen Anwendung der Gleichungen darstellt.

Wir machen nun noch eine Anwendung von (20) auf die durch (13) definierten Impulsintegrale

$$G_k = -\int \sum_a P_a \frac{\partial Q_a}{\partial x_k}\, dV. \tag{13}$$

Man findet, indem man in (20) $\overline{F}$ mit G_k identifiziert,

$$[G_k, Q_a] = \frac{ih}{2\pi}\frac{\partial Q_a}{\partial x_k}, \quad [G_k, P_a] = \frac{ih}{2\pi}\frac{\partial P_a}{\partial x_k}.$$

Durch Induktion folgt daraus für jede (die Raumkoordinaten nicht explizite enthaltende) Größe F der betrachteten Art

$$\frac{\partial F}{\partial x_k} = -\frac{2\pi i}{h}[G_k, F], \tag{23}$$

welche Relationen ein Seitenstück zu (21) bilden. Durch Integration über das räumliche Volumen folgt hieraus wegen

$$\int \frac{\partial F}{\partial x_k}\, dV = 0$$

bei Existenz von $\overline{F} = \int F\, dV$

$$[G_k, \overline{F}] = 0$$

und speziell für $F = \overline{H}$ gemäß (21)

$$\dot{G}_k = 0, \quad G_k = \text{const}, \tag{24}$$

wodurch die Existenz der Impulsintegrale in der Quantendynamik bewiesen ist. Hierzu ist allerdings noch eine Bemerkung betreffend die Reihenfolge der Faktoren P_a und $\frac{\partial Q_a}{\partial x_k}$ in (13) zu machen. Zwar ist die Gültigkeit von (23) und (24) von dieser Reihenfolge unabhängig, aber gemäß (18) wird $\left[P_a, \frac{\partial Q_a}{\partial x_k}\right]$, da diese Funktionen an derselben Raumstelle zu nehmen sind, so wie $\delta'(x)$ für $x = 0$ singulär und unbestimmt. Welche Linearkombination der Ausdrücke $P_a \frac{\partial Q_a}{\partial x_k}$ und $\frac{\partial Q_a}{\partial x_k} P_a$ im Integranden von G_k zu verwenden ist, kann also nicht von vornherein angegeben werden.

Aus (21) und (23) folgen bei Darstellung der die Feldgrößen repräsentierenden Operatoren durch Matrizen und in dem Sonderfall, daß Energie $\overline{H}$ und Impuls G_k auf Diagonalform gebrachte Matrizen sind, für ein beliebiges Matrixelement F_{nm} von F die Differentialgleichungen

$$\dot{F}_{nm} = \frac{2\pi i}{h}(\overline{H}_n - \overline{H}_m) F_{nm}, \quad \frac{\partial F_{nm}}{\partial x_k} = -\frac{2\pi i}{h}(G_{k,n} - G_{k,m}) F_{nm},$$

so daß die Abhängigkeit des Elementes F_{nm} von Raum und Zeit notwendig die Gestalt einer harmonischen Welle hat:

$$F_{nm} = a_{nm}\, e^{\frac{2\pi i}{h}[(\overline{H}_n - \overline{H}_m)\, t - (\mathfrak{G}_n - \mathfrak{G}_m)\, \mathfrak{r}]}, \tag{25}$$

wenn unter $\mathfrak{G}$ der Impulsvektor mit den Komponenten G_k verstanden wird. Unabhängig von irgend einer speziellen Darstellung der Operatoren folgt durch wiederholte Anwendung von (21) und (23) in bekannter Weise für jede Größe F

$$F(x_1', x_2', x_3', t') = e^{\frac{2\pi i}{h}[\overline{H}(t'-t) - (\mathfrak{G}, \mathfrak{r}'-\mathfrak{r})]}\, F(x_1, x_2, x_3, t)\, e^{-\frac{2\pi i}{h}[\overline{H}(t'-t) - (\mathfrak{G}, \mathfrak{r}'-\mathfrak{r})]} \tag{26}$$

Zum Schluß dieses Paragraphen sei noch als Methode der Integration der Gleichungen die der Entwicklung der Feldgrößen nach Eigenschwingungen erwähnt; es ist die einzige Methode, die sich bisher als praktisch durchführbar erwiesen hat. Man entwickle die Feldgrößen in ihrer Abhängigkeit von den Raumkoordinaten nach einem Orthogonalsystem:

$$P_\alpha = \sum_\varrho a_{\alpha\varrho}(t)\, u_\varrho(x_1, x_2, x_3), \quad Q_\alpha = \sum_\varrho b_{\alpha\varrho}(t)\, u_\varrho^*(x_1, x_2, x_3), \tag{27}$$

worin

$$\int u_\varrho\, u_\sigma^*\, dV = \delta_{\varrho\sigma} \tag{28}$$

und die Umkehrformeln lauten:

$$a_{\alpha\varrho}(t) = \int P_\alpha\, u_\varrho^*(x_1, x_2, x_3)\, dV, \quad b_{\alpha\varrho}(t) = \int Q_\alpha\, u_\varrho(x_1, x_2, x_3)\, dV. \tag{27'}$$

Hierin sind die u_ϱ als c-Funktionen, die a_α und b_α jedoch ebenso wie die P_α und Q_α als q-Zahlen zu betrachten.

Daß das Orthogonalsystem diskret wird, kann man dadurch erzwingen, daß man entweder das Feld in einem Hohlraum betrachtet, an dessen Wänden gewisse Randbedingungen erfüllt sein müssen (stehende Wellen), oder, wie z. B. in der Kristallgittertheorie üblich, durch die Beschränkung des Feldes auf räumlich periodischen Verlauf mit hinreichend großer Periode (fortschreitende Wellen).

Als V.-R. der a und b ergibt sich gemäß (II)

$$[a_{\alpha\varrho}, b_{\beta\sigma}] = \int [P_\alpha, Q_\beta']\, u_\varrho^*\, u_\sigma'\, dV\, dV' = \frac{h}{2\pi i}\, \delta_{\alpha\beta} \int u_\varrho^*\, u_\sigma\, dV,$$

folglich gemäß (28) die kanonische Form

$$[a_{\alpha\varrho}, b_{\beta\sigma}] = \frac{h}{2\pi i}\, \delta_{\alpha\beta}\, \delta_{\varrho\sigma}. \tag{29}$$

Die Hamiltonfunktion $\overline{H}$ geht über in eine Funktion der a und b und gibt zu kanonischen Gleichungen in diesen Variablen Anlaß. In der Wahl des Orthogonalsystems besteht natürlich vollkommene Freiheit. Gelingt es, dieses so zu wählen, daß $\overline{H}$ separierbar ist, so können alle Matrizen leicht berechnet werden. Im anderen Falle muß bei einem passenden Ausgangssystem Störungstheorie getrieben werden, sei es mit Einführung von Schrödingerschen Funktionen $\varphi(b_1, b_2, \ldots)$, sei es nach den ursprünglichen Methoden der Matrixtheorie.

§ 3. Relativistische Invarianz der V.-R. bei invarianter Lagrangefunktion. Bisher war immer nur die Rede von V.-R., welche die Werte der Feldgrößen an zwei Raumstellen am gleichen Zeitpunkt miteinander verknüpfen. Durch die Feldgleichungen (I) sind dann jedoch die V.-R. für zwei verschiedene Zeitpunkte implizite bestimmt. Von einer brauchbaren Theorie muß nun verlangt werden, daß bei relativistischer Invarianz der Lagrangeschen Funktion auch die V.-R. ihre Form behalten, wenn man von einem Koordinatensystem durch Lorentztransformation zu einem anderen übergeht. Es ist die Aufgabe dieses Paragraphen, den Nachweis zu erbringen, daß diese Bedingung erfüllt ist.

Wenn wir von einem Koordinatensystem durch Lorentztransformation zu einem anderen übergehen, so ändern sich die Werte der Klammersymbole in (II) aus zwei Gründen. Erstens werden die Größen P_α und Q_α im allgemeinen keine Skalare sein, werden sich also an einem bestimmten Weltpunkt in gewisser Weise transformieren. Zweitens sind im gestrichenen Koordinatensystem andere Weltpunkte in den V.-R. anzunehmen als im ungestrichenen, indem die letzteren eine gemeinsame t'-Koordinate, die ersteren jedoch den gleichen Wert von t aufweisen. Die durch den letzten Umstand bedingte Änderung der Klammersymbole wäre indessen schwierig zu ermitteln, da wir allgemeine Formeln für diese im Falle endlicher Differenzen der Zeitwerte an den beiden in Betracht kommenden Stellen nicht aufstellen können. Man kann jedoch diese Schwierigkeit dadurch umgehen, daß man sich auf infinitesimale Lorentztransformationen beschränkt. In diesem Falle kann nämlich irgend eine physikalische Größe $f(t')$ durch $f(t) + \frac{\partial f}{\partial t}(t' - t)$ ersetzt werden, und $\frac{\partial f}{\partial t}$ sowie die zugehörigen V.-R. können aus (I) entnommen werden. Wegen des Gruppencharakters der Gesamtheit dieser Transformationen folgt dann hieraus von selbst die Invarianz der Gleichungssysteme auch bei endlichen Transformationen. Wir werden demgemäß im folgenden so vorgehen, daß wir die Änderungen der Klammersymbole bei infinitesimalen Lorentz-

transformationen infolge der beiden genannten Umstände getrennt berechnen und dann untersuchen werden, unter welchen Bedingungen sie sich kompensieren.

Wenn wir mit der Diskussion der erstgenannten Ursache der Änderung der Klammersymbole beginnen, müssen wir zunächst über die Art der Transformation der Größen P_a und Q_a bei Lorentztransformationen allgemeine Aussagen machen. Es wird zweckmäßig sein, die imaginäre Zeitkoordinate $x_4 = ict$ einzuführen, ferner statt der früher mit P_a bezeichneten Größen

$$P_{a4} = \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial Q_a}{\partial x_4}} = ic P_a, \tag{30}$$

so daß

$$\frac{\partial P_{a4}}{\partial x_4} = \dot{P}_a = -\frac{\delta \overline{H}}{\delta Q_a}, \quad \frac{\partial Q_a}{\partial x_4} = \frac{1}{ic}\dot{Q}_a = \frac{1}{ic}\frac{\delta \overline{H}}{\delta P_a} = \frac{\delta \overline{H}}{\delta P_{a4}}, \tag{30'}$$

$$[P_{a4}, \bar{Q}_\beta] = \frac{hc}{2\pi}\delta_{a\beta}\,\delta(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{r}}), \tag{31}$$

wobei wir jetzt zur Kennzeichnung der Raum-Zeitstelle von Q_β das Überstreichen anwenden, um den Akzent dem Übergang zu einem anderen Koordinatensystem vorzubehalten. Als formal gleichgeordnet werden im folgenden neben den P_{a4} die bereits in (9) eingeführten Größen

$$P_{ai} = \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial Q_a}{\partial x_i}} = -\frac{\partial H}{\partial \frac{\partial Q_a}{\partial x_i}} \tag{9}$$

treten, für die jedoch keine so einfach angebbaren V.-R. mit Q_β und $P_{\beta 4}$ gelten wie die Gleichung (31). Hierbei ist jedoch besonders zu betonen, daß die Übereinstimmung der beiden in (9) benutzten Ausdrücke für P_{ai} wegen der Nichtvertauschbarkeit gewisser Faktoren in H nicht allgemein verbürgt ist. Nur wenn L eine quadratische Form der $\dot{Q}_a$ und $\frac{\partial Q_a}{\partial x_i}$ mit konstanten Koeffizienten (mit einer eventuell noch hinzutretenden beliebigen Funktion der Q_a allein) ist, kann die bei der Herleitung von (9) verwendete Argumentation unmittelbar übernommen werden. Es gilt dann allgemein

$$P_{a\mu} = \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial Q_a}{\partial x_\mu}}, \tag{32}$$

wenn hier und im folgenden stets die Indizes $\mu, \nu, \ldots$ von 1 bis 4 laufen, im Gegensatz zu lateinisch geschriebenen Indizes, welche sich nur auf

räumliche Koordinaten beziehen und von 1 bis 3 laufen, und im Gegensatz zu den Indizes $\alpha, \beta, \ldots$, welche die verschiedenen Größen $P_{\alpha 4}$ und Q^{α} unterscheiden. Weder über die Anzahl noch über das Transformationsgesetz der letzteren Größen machen wir eine spezielle Annahme. Jedoch kann leicht aus (32) geschlossen werden*: Transformieren sich bei der orthogonalen Koordinatentransformation (über zweimal vorkommende Indizes ist zu summieren)

$$x'_\mu = a_{\mu\nu} x_\nu, \quad a_{\mu\varrho} a_{\nu\varrho} = \delta_{\nu\mu} \tag{33}$$

die Größen Q gemäß

$$Q'_\alpha = A_{\alpha\beta} Q_\beta, \tag{34}$$

so transformieren sich die $P_{\alpha\mu}$ gemäß

$$P'_{\alpha\mu} = a_{\mu\nu} B_{\alpha\beta} P_{\beta\nu}, \tag{35}$$

worin die Koeffizienten B mit dem Koeffizienten A gemäß

$$A_{\alpha\gamma} B_{\beta\gamma} = \delta_{\alpha\beta} \tag{36}$$

zusammenhängen. Das heißt, die Matrix der B ist die reziproke der transponierten Matrix A. Es folgt hieraus, daß über gleiche Indizes der P und der Q stets verjüngt werden darf, so daß z. B. $\sum_\alpha P_{\alpha\mu} Q_\alpha$ ein Vektor, $\sum_\alpha P_{\alpha\mu} \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_\nu}$ ein Tensor ist.

Wenn wir von den endlichen zu infinitesimalen Transformationen übergehen, wobei $a_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} + \varepsilon s_{\mu\nu}$, $A_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \varepsilon t_{\alpha\beta}$ und gemäß (33) und (36) $s_{\mu\nu} = -s_{\nu\mu}$, $s_{\nu\nu} = 0$, $B_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} - \varepsilon t_{\beta\alpha}$ gilt und Größen der Ordnung ε^2 vernachlässigt werden, wird aus (33), (34) und (35)

$$x'_\mu = x_\mu + \varepsilon s_{\mu\nu} x_\nu, \quad s_{\mu\nu} = -s_{\nu\mu}, \tag{33'}$$

$$Q'_\alpha = Q_\alpha + \varepsilon t_{\alpha\beta} Q_\beta, \tag{34'}$$

$$P'_{\alpha\mu} = P_{\alpha\mu} - \varepsilon t_{\beta\alpha} P_{\beta\mu} + \varepsilon s_{\mu\nu} P_{\alpha\nu}. \tag{35'}$$

Nunmehr berechnen wir die Klammersymbole der gestrichenen Feldgrößen, wobei wir jedoch die Weltpunkte (x_μ) und $(\bar{x}_\mu)$, an denen die Feldgrößen zu nehmen sind, zunächst fest lassen.

Dann wird

$$[Q'_\alpha, \bar{Q}'_\beta] = [Q_\alpha, \bar{Q}_\beta] + \varepsilon t_{\alpha\gamma} [Q_\gamma, \bar{Q}_\beta] + \varepsilon t_{\beta\delta} [Q_\alpha, \bar{Q}_\delta],$$

$$[P'_{\alpha 4}, \bar{Q}'_\beta] = [P_{\alpha 4}, \bar{Q}_\beta] + \varepsilon s_{4\nu} [P_{\alpha\nu}, \bar{Q}_\beta] - \varepsilon t_{\gamma\alpha} [P_{\gamma 4}, \bar{Q}_\beta] + \varepsilon t_{\beta\gamma} [P_{\alpha 4}, \bar{Q}_\gamma],$$

$$[P'_{\alpha 4}, \bar{P}'_{\beta 4}] = [P_{\alpha 4}, \bar{P}_{\beta 4}] + \varepsilon s_{4\nu} [P_{\alpha\nu}, \bar{P}_{\beta 4}] + \varepsilon s_{4\nu} [P_{\alpha 4}, \bar{P}_{\beta\nu}] - \varepsilon t_{\gamma\alpha} [P_{\gamma 4}, \bar{P}_{\beta 4}] - \varepsilon t_{\gamma\beta} [P_{\alpha 4}, \bar{P}_{\gamma 4}].$$

Diese Ausdrücke vereinfachen sich wesentlich, wenn wir für das ungestrichene Koordinatensystem die Werte (II) bzw. (31) der Klammer-

* Dies gilt unabhängig davon, ob L neben $\dot{Q}_\alpha$ noch die $P_{\alpha 4}$ explizite enthält oder nicht.

symbole einsetzen. Es verschwinden dann nämlich alle Terme, welche die $t_{\alpha\beta}$ als Faktor enthalten. In der ersten und letzten Gleichung ist dies trivial, in der zweiten Gleichung geben sie (bis auf einen gemeinsamen konstanten Faktor) den Beitrag

$$-t_{\gamma\alpha}\delta_{\gamma\beta} + t_{\beta\gamma}\delta_{\alpha\gamma} = -t_{\beta\alpha} + t_{\beta\alpha} = 0.$$

Es bleiben also nur die Terme mit dem Faktor $s_{4\nu}$ stehen, in welchen übrigens zufolge $s_{44} = 0$ noch ν durch den von 1 bis 3 laufenden Index k ersetzt werden kann, so daß man hat

$$\left.\begin{aligned} [Q'_\alpha, \bar{Q}'_\beta] &= 0, \\ [P'_{\alpha 4}, Q'_\beta] &= \frac{hc}{2\pi}\delta(\tau, \bar{\tau})\delta_{\alpha\beta} + \varepsilon s_{4k}[P_{\alpha k}, \bar{Q}_\beta], \\ [P'_{\alpha 4}, \bar{P}'_{\beta 4}] &= \varepsilon s_{4k}[P_{\alpha k}, \bar{P}_{\beta 4}] + \varepsilon s_{4k}[P_{\alpha 4}, \bar{P}_{\beta k}]. \end{aligned}\right\} \quad (37)$$

Wir können nun zur Berechnung des zweiten Teiles der Änderung der Klammersymbole übergehen, nämlich derjenigen, welche von der Änderung der Weltpunkte herrührt. Nun ist es stets erlaubt, den Ursprung des Koordinatensystems in einen der beiden Weltpunkte zu legen, der also fest bleibt. In welchem der beiden Weltpunkte ist gleichgültig, da bereits gezeigt ist, daß der Übergang von einem Schnitt $t = \text{const}$ zu einem parallelen Nachbarschnitt durch die vierdimensionale Welt an den V.-R. nichts ändert. Wählen wir den ersten Punkt P als den festen, so hat der zweite, $\bar{P}$, im ungestrichenen Koordinatensystem die Werte $x_i = \bar{x}_i$, $x_4 = 0$, während der Punkt $\bar{P}'$ im gestrichenen Koordinatensystem dieselben Werte $x'_i = \bar{x}_i$, $x'_4 = 0$ der Koordinaten besitzt. Im ungestrichenen System hat also der Punkt $\bar{P}$ die Koordinaten $(\bar{x}_i, 0)$, der Punkt $\bar{P}'$ aber wegen $x_4 = 0$ die Koordinaten $(\bar{x}_i - \varepsilon s_{ik}\bar{x}_k, -\varepsilon s_{4k}\bar{x}_k)$. Also wird für irgend zwei Größen F_1, F_2:

$$[F_1(P), F_2(\bar{P}')] = [F_1(P), F_2(\bar{P})] - \varepsilon s_{\nu k}\bar{x}_k\left[F_1(P), \frac{\partial F_2(\bar{P})}{\partial \bar{x}_\nu}\right].$$

Die Gesamtänderung der Klammersymbole wird demnach, wenn wir den Nullpunkt des Koordinatensystems nunmehr wieder beliebig lassen

$$\left.\begin{aligned} [Q'_\alpha, Q'_\beta(\bar{P}')] - [Q_\alpha, Q_\beta(\bar{P})] &= -\varepsilon s_{\nu k}(\bar{x}_k - x_k)\left[Q_\alpha, \frac{\partial \bar{Q}_\beta}{\partial \bar{x}_\nu}\right] \\ [P'_{\alpha 4}, Q'_\beta(\bar{P}')] - [P_{\alpha 4}, Q_\beta(\bar{P})] &= -\varepsilon s_{\nu k}(\bar{x}_k - x_k)\left[P_{\alpha 4}, \frac{\partial \bar{Q}_\beta}{\partial \bar{x}_\nu}\right] \\ &\quad + \varepsilon s_{4k}[P_{\alpha k}, \bar{Q}_\beta] \\ [P'_{\alpha 4}, P'_{\beta 4}(\bar{P}')] - [P_{\alpha 4}, P_{\beta 4}(\bar{P})] &= -\varepsilon s_{\nu k}(\bar{x}_k - x_k)\left[P_{\alpha 4}, \frac{\partial \bar{P}_{\beta 4}}{\partial \bar{x}_\nu}\right] \\ &\quad + \varepsilon s_{4k}\{[P_{\alpha k}, \bar{P}_{\beta 4}] + [P_{\alpha 4}, \bar{P}_{\beta k}]\}. \end{aligned}\right\} \quad (38)$$

Hierzu ist zunächst zu bemerken, daß in den Gliedern mit $s_{\nu k}$ der Summationsbuchstabe ν auf 4 beschränkt werden kann. Für die erste und letzte Gleichung ist dies trivial wegen Verschwindens der betreffenden Klammersymbole, für die mittlere Gleichung folgt es daraus, daß mit dem Faktor $(\bar{x}_k - x_k)$ behaftete Glieder nur dann beibehalten zu werden brauchen, wenn dieser Faktor durch eine hinzutretende Ableitung der δ-Funktion nach x_k wieder aufgehoben wird, was auch für das Folgende von Wichtigkeit sein wird. Für $\nu = 1, 2, 3$ ist nun $\left[P_{\alpha 4}, \frac{\partial Q_\beta}{\partial \bar{x}_\nu}\right]$ proportional $\frac{\partial}{\partial x_\nu}\delta(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{r}})$, während für $\nu = k$ wegen $s_{kk} = 0$ der Term zum Verschwinden gebracht wird, so daß auch hier nur $\nu = 4$ übrigbleibt.

Sollen nun die V.-R. (II) auch für den nicht parallelen Nachbarschnitt $t' = \text{const}$ gültig bleiben, so müssen für alle schiefsymmetrischen $s_{\mu\nu}$, also für alle s_{4k} die Terme mit ε in den angeschriebenen Formeln sich kompensieren. Das heißt, es muß gelten

$$\left.\begin{aligned}(\bar{x}_k - x_k)\left[Q_\alpha, \frac{\partial \bar{Q}_\beta}{\partial x_4}\right] &= 0,\\ (\bar{x}_k - x_k)\left[P_{\alpha 4}, \frac{\partial \bar{Q}_\beta}{\partial x_4}\right] &= [P_{\alpha k}, \bar{Q}_\beta],\\ (\bar{x}_k - x_k)\left[P_{\alpha 4}, \frac{\partial \bar{P}_{\beta 4}}{\partial x_4}\right] &= [P_{\alpha k}, \bar{P}_{\beta 4}] + [P_{\alpha 4}, \bar{P}_{\beta k}].\end{aligned}\right\} \tag{39}$$

Wir gehen nun an die Verifikation der Gleichungen (39), wobei wir annehmen, daß H die räumlichen Ableitungen der P nicht enthält. Dann ist zunächst die erste Gleichung von selbst erfüllt, da der Klammerausdruck $\left[Q_\alpha, \frac{\partial \bar{Q}_\beta}{\partial x_4}\right]$ dann nur die Funktion δ selbst, nicht ihre räumlichen Ableitungen enthält. Auch die zweite Gleichung ist leicht zu bestätigen. Zunächst wird die rechte Seite nach (II) und (19)

$$\frac{2\pi}{hc}[P_{\alpha k}, \bar{Q}_\beta] = \frac{\partial P_{\alpha k}}{\partial P_{\beta 4}}\delta(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{r}}) = -\frac{\partial^2 H}{\partial P_{\beta 4}\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_k}}\delta(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{r}}),$$

während sich für die linke Seite ergibt

$$\begin{aligned}\frac{2\pi}{hc}(\bar{x}_k - x_k)\left[P_{\alpha 4}, \frac{\partial \bar{Q}_\beta}{\partial x_4}\right] &= \frac{2\pi}{hc}(\bar{x}_k - x_k)\left[P_{\alpha 4}, \frac{\partial \bar{H}}{\partial P_\beta}\right]\\ = (\bar{x}_k - x_k)\frac{\partial}{\partial Q_\alpha}\frac{\partial H}{\partial P_\beta}\delta &+ (\bar{x}_k - x_k)\sum_i \frac{\partial}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}}\frac{\partial H}{\partial P_\beta}\frac{\partial}{\partial \bar{x}_i}\delta.\end{aligned}$$

Da der Faktor von $(\bar{x}_k - x_k)$ durch eine Ableitung der δ-Funktion kompensiert werden muß, bleibt infolge partieller Differentiation nach $(\bar{x}_k - x_k)$ allein übrig

$$-\frac{\partial}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_k}} \frac{\partial H}{\partial P_\beta},$$

was mit dem Wert der rechten Seite übereinstimmt*. Etwas mehr Rechnung erfordert die letzte der Gleichungen (39). Zunächst folgt für den Wert der rechten Seite dieser Gleichung nach (19)

$$\begin{aligned}\frac{2\pi}{hc}\{[P_{\alpha k}, \overline{P}_{\beta l}] + [P_{\alpha l}, \overline{P}_{\beta k}]\} &= \left(-\frac{\partial P_{\alpha k}}{\partial Q_\beta} + \frac{\partial P_{\beta k}}{\partial Q_\alpha}\right)\delta \\ &+ \sum_i \left(\frac{\partial P_{\alpha k}}{\partial \frac{\partial Q_\beta}{\partial x_i}} + \frac{\partial P_{\beta k}}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i}}\right)\frac{\partial}{\partial \bar{x}_i}\delta \\ &= \left(\frac{\partial^2 H}{\partial Q_\beta \partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_k}} - \frac{\partial^2 H}{\partial Q_\alpha \partial \frac{\partial Q_\beta}{\partial x_k}}\right)\delta \\ &- \sum_i \left(\frac{\delta^2 H}{\partial \frac{\partial Q_\beta}{\partial x_i} \partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_k}} + \frac{\partial^2 H}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i} \partial \frac{\partial Q_\beta}{\partial x_k}}\right)\frac{\partial}{\partial \bar{x}_i}\delta. \qquad (*)\end{aligned}$$

Die linke Seite der letzten Gleichung (39) wird

$$\begin{aligned}&\frac{2\pi}{hc}(\bar{x}_k - x_k)\left[P_{\alpha l}, \frac{\partial \overline{P}_{\beta l}}{\partial x_l}\right] \\ &= \frac{2\pi}{hc}(\bar{x}_k - x_k)\left[P_{\alpha l}, -\frac{\partial H}{\partial Q_\beta}\right] + \frac{2\pi}{hc}(\bar{x}_k - x_k)\sum_i \frac{\partial}{\partial \bar{x}_i}\left[P_{\alpha l}, \frac{\partial \overline{H}}{\partial \frac{\partial Q_\beta}{\partial x_i}}\right] \\ &= \frac{\partial^2 H}{\partial Q_\beta \partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_k}}\delta + (\bar{x}_k - x_k)\sum_i \frac{\partial}{\partial \bar{x}_i}\left[\frac{\partial^2 H}{\partial Q_\beta \partial \frac{\partial Q_\beta}{\partial x_i}}\delta + \sum_j \frac{\partial^2 H}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_j} \partial \frac{\partial Q_\beta}{\partial x_i}}\frac{\partial \delta}{\partial \bar{x}_j}\right] \\ &= \left(\frac{\partial^2 H}{\partial Q_\beta \partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_k}} - \frac{\partial^2 H}{\partial Q_\alpha \partial \frac{\partial Q_\beta}{\partial x_k}}\right)\delta - \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial \bar{x}_i}\frac{\partial^2 H}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_k} \partial \frac{\partial Q_\beta}{\partial x_i}}\right)\cdot\delta \\ &\qquad + \sum_i \sum_j (\bar{x}_k - x_k)\frac{\partial^2 \delta}{\partial \bar{x}_i \partial \bar{x}_j}\frac{\partial^2 H}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_j} \partial \frac{\partial Q_\beta}{\partial x_i}}.\end{aligned}$$

* Die Vertauschbarkeit von Differentiationen nach verschiedenen Variablen gilt auch streng bei Differentiation nach Matrizen, wie aus der im vorigen Paragraph angegebenen Definition dieser Operation hervorgeht.

Der erste Term stimmt bereits mit dem entsprechenden (*) überein, während der letzte nur für $i = k$ oder für $j = k$ etwas nicht Verschwindendes gibt. Im ersten Falle folgt der Beitrag

$$-\sum_i \frac{\partial^2 H}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_i} \partial \frac{\partial Q_\beta}{\partial x_k}} \frac{\partial \delta}{\partial \bar{x}_i},$$

im zweiten Falle der Beitrag

$$-\sum_i \frac{\partial^2 H}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_k} \partial \frac{\partial Q_\beta}{\partial x_i}} \frac{\partial \delta}{\partial \bar{x}_i},$$

was mit den mit $\frac{\partial \delta}{\partial \bar{x}_i}$ multiplizierten Termen von (*) genau übereinstimmt. Der einzige Term, der übrigbleibt, ist

$$\sum_i \frac{\partial}{\partial \bar{x}_i} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_k} \partial \frac{\partial Q_\beta}{\partial x_i}} \right) \delta(\mathfrak{x}, \bar{\mathfrak{x}}).$$

Sein Verschwinden scheint eine besondere, durch die relativistische Invarianz der V.-R. bedingte Zusatzforderung zu sein.

$$\sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_k} \partial \frac{\partial Q_\beta}{\partial x_i}} \right) = 0. \tag{40}$$

Sie ist zwar nicht für eine beliebige relativistisch invariante Lagrangefunktion L und die zugehörige Hamiltonfunktion H erfüllt, wohl aber für alle diejenigen, bei denen die Gleichung (9) verbürgt ist und denen wir bei den physikalischen Anwendungen begegnen werden. Denn für diese werden die in den räumlichen Ableitungen der Q_α quadratischen Terme (höhere werden überhaupt nicht auftreten) stets konstante Koeffizienten haben. In diesem für die folgenden Anwendungen ausreichenden Umfang haben wir also die Invarianz der V.-R. bewiesen.

Aus der Form der V.-R. folgt dann, daß für alle Weltpunkte mit raumartiger Verbindungsrichtung $\left(\sum_i \Delta x_i^2 - c^2 \Delta t^2 > 0\right)$ in endlichen Distanzen die Klammersymbole verschwinden (infinitesimaler Charakter der V.-R.). Aus näheren Betrachtungen anderer Art folgt, daß dieser Sachverhalt für Punkte auf einem Lichtkegel oder mit zeitartiger Verbindungsrichtung im allgemeinen nicht bestehen bleibt. Die Werte der Klammersymbole sind in diesem Falle, auch für Punkte mit endlichem Abstand, von Null verschieden und nur in speziellen Fällen explizite angebbar. Diesem Sachverhalt entspricht in der Quantenmechanik, daß etwa die Koordinate $q(t)$ zur Zeit t mit der Koordinate zur Zeit t' nicht

vertauschbar ist; die betreffenden Klammersymbole sind im allgemeinen nicht explizite angebbar.

Aus (21) und (23) folgt dann weiter, daß

$$\left.\begin{aligned} J_k &= -ic\,G_k = \int \sum_a P_{a4}\frac{\partial Q_a}{\partial x_k}\,dV, \\ J_4 &= \int\Big(\sum_a P_{a4}\frac{\partial Q_a}{\partial x_4} - L\Big)\,dV = \overline{H} = E \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

die Komponenten eines Vierervektors bilden, der Gesamtenergie und Gesamtimpuls zusammenfaßt. Denn diese Relationen nehmen dann die Form an:

$$\frac{\partial F}{\partial x_\nu} = \frac{2\pi}{hc}\,[J_\nu, F]. \tag{42}$$

Wir werden später den Vektorcharakter von J_k durch direkte Rechnung bestätigen.

II. Aufstellung der Grundgleichungen der Theorie für elektromagnetische Felder und Materiewellen.

§ 4. Schwierigkeiten der Elektrodynamik, Quantelung der Maxwellschen Gleichungen, Notwendigkeit von Zusatzgliedern. Versuchen wir zunächst das Schema von V.-R. des vorigen Kapitels auf die Gleichungen der Vakuumelektrodynamik anzuwenden. Die physikalischen Zustandsgrößen sind hier die Komponenten Φ_a des Vierer-potentials [$\Phi_i = \mathfrak{A}_i$, $\Phi_4 = i\Phi_0$], aus denen die Feldstärken durch Differentiation folgen:

$$\left.\begin{aligned} F_{\alpha\beta} &= \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x_\beta}, \\ F_{4k} &= i\mathfrak{E}_k, \quad (F_{23}, F_{31}, F_{12}) = (\mathfrak{H}_1, \mathfrak{H}_2, \mathfrak{H}_3), \quad F_{\alpha\beta} = -F_{\beta\alpha}. \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

Bekanntlich folgen dann die übrigen Maxwellschen Gleichungen der Vakuumelektrodynamik

$$\frac{\partial F_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} = 0 \tag{44}$$

durch Variieren aus dem Wirkungsprinzip

$$\delta \int L\,dV\,dt = 0,$$

wenn als Lagrangefunktion L der Ausdruck

$$L = -\tfrac{1}{4}F_{\alpha\beta}F_{\alpha\beta} = \tfrac{1}{2}(\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{H}^2) \tag{45}$$

eingesetzt wird *.

* Über zweimal auftretende Indizes ist stets zu summieren, und zwar über jeden Index unabhängig vom anderen. Griechische Indizes laufen von 1 bis 4, lateinische von 1 bis 3. Ferner ist zu bemerken, daß wir in diesem Kapitel durchwegs die Heavisideschen Einheiten für die Feldstärken verwenden.

Wir bilden nun nach den allgemeinen Vorschriften des ersten Kapitels die zu den Φ_α kanonisch konjugierten Impulse

$$P_{\alpha 4} = \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x_4}}$$

und finden

$$P_{k4} = -F_{4k} \quad (k = 1, 2, 3), \qquad P_{44} \equiv 0. \tag{46}$$

Das identische Verschwinden des zu Φ_4 konjugierten Impulses stellt eine merkwürdige Ausartung der Lagrangefunktion der Elektrodynamik dar und bringt besondere Schwierigkeiten mit sich. Vor allem können die P_{k4} nicht mehr auf einem Weltschnitt $t = \text{const}$ als willkürliche Raumfunktionen beliebig vorgeschrieben werden, da zwischen ihnen bereits auf einem solchen Schnitt die Bindung

$$\sum_{k=1}^{3} \frac{\partial P_{k4}}{\partial x_4} = -\operatorname{div} \mathfrak{E} = 0 \tag{44'}$$

besteht [wie aus (44) für $\alpha = 4$ hervorgeht]. Die kanonischen V.-R. des Kapitel I [vgl. auch (30)], die in unserem Falle

$$\left.\begin{aligned} [\Phi_\alpha, \Phi'_\beta] = 0, \qquad & [F_{4i}, F'_{4k}] = 0, \\ [F_{4k}, \Phi'_\alpha] = \delta_{k\alpha} \frac{-hc}{2\pi} \delta(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}') \qquad & \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

ergeben würden, sind daher nicht ohne weiteres anwendbar, und es muß erst geprüft werden, inwieweit sie mit der Nebenbedingung (44') verträglich sind. Wir finden sogleich, daß dies bei den zuletzt angeschriebenen Gleichungen nicht der Fall ist, da aus ihnen

$$\left[\frac{\partial F_{4k}}{\partial x_k}, \Phi'_i\right] = \frac{-hc}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x_i} \delta(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')$$

folgt, während nach (44') dieser Ausdruck verschwinden müßte. Allerdings sind diejenigen V.-R. brauchbar, die aus den angegebenen unter Elimination der Potentiale durch Differentiation für die Feldstärken hervorgehen

$$\left.\begin{aligned} [F_{ik}, F'_{lm}] = 0, \qquad & [F_{4i}, F'_{4k}] = 0, \\ [F_{4k}, F'_{lm}] = \frac{-hc}{2\pi} \left(\delta_{kl} \frac{\partial \delta}{\partial x_m} - \delta_{km} \frac{\partial \delta}{\partial x_l}\right) \qquad & \end{aligned}\right\} \tag{47'}$$

oder dreidimensional geschrieben:

$$\left.\begin{aligned} [\mathfrak{H}_i, \mathfrak{H}'_k] = 0, \qquad & [\mathfrak{E}_i, \mathfrak{E}'_k] = 0, \\ [\mathfrak{E}_1, \mathfrak{H}'_2] = -[\mathfrak{E}_2, \mathfrak{H}'_1] = \frac{hc}{2\pi i} \frac{\partial \delta}{\partial x_3}. \qquad & \end{aligned}\right\} \tag{47''}$$

Denn aus den letzten der angeschriebenen Gleichungen folgt nunmehr, wie zu fordern ist,

$$\left[\sum_k \frac{\partial F_{4k}}{\partial x_k}, F'_{lm}\right] = \frac{-hc}{2\pi}\left(\frac{\partial^2 \delta}{\partial x_l \partial x_m} - \frac{\partial^2 \delta}{\partial x_m \partial x_l}\right) = 0.$$

Die V.-R. (47′) sind in der Tat mit der Quantelung elektromagnetischer Wellen gemäß der Lichtquantenvorstellung äquivalent, wie man etwa durch Einführung von Eigenschwingungen gemäß der am Ende von § 2 angegebenen Methode erkennt. Es bleibt aber die Tatsache bestehen, daß das allgemeine Schema der kanonischen V.-R., wie wir es im Kapitel I entwickelt haben, in der Elektrodynamik nicht ohne weiteres benutzt werden kann.

Es scheint bei unserem Ansatz zur relativistischen Behandlung des Mehrkörperproblems naturgemäß, daß wir dem Vorhandensein der Teilchen zunächst durch die Einführung der zugehörigen Materiewellen Rechnung tragen. Der Übergang von der klassischen Theorie zur Quantentheorie geschieht dann also in zwei Schritten; erstens in dem Übergang von der klassischen Punktmechanik zu den Wellengleichungen des quantenmechanischen Einkörperproblems (ein Teilchen in einem vorgegebenen elektromagnetischen Felde) und der Deutung der gewonnenen Differentialgleichung im Sinne einer klassischen Kontinuumstheorie; zweitens in dem Übergang zum Mehrkörperproblem, in dem der aus den Materiewellen sich ergebende Viererstrom gemäß den Maxwellschen Gleichungen als ein elektromagnetisches Feld erzeugend aufgefaßt wird und sowohl Materie als auch elektromagnetische Wellen (die beide in der gewöhnlichen Raum–Zeit-Welt verlaufen) einer Quantelung unterworfen werden. Dieses Verfahren hat jedoch zur Folge, daß die prinzipiellen Schwierigkeiten, die jeder der bisher aufgestellten relativistischen Theorien des quantenmechanischen Einkörperproblems anhaften, und die von der Möglichkeit zweier verschiedener Vorzeichen für die Energie bei gegebenem Impuls gemäß der relativistischen Form des Energieimpulssatzes für ein Teilchen herrühren, auch in unsere Theorie übergehen und noch vollständig ungelöst bleiben.

Wir werden hier die dem Spin Rechnung tragende Diracsche Theorie für ein Teilchen zugrunde legen und daher zunächst, bevor wir auf die weitere Diskussion der in Rede stehenden Schwierigkeit bei der Elektrodynamik eingehen, die Gleichungen dieser Theorie, soweit sie für uns von Wichtigkeit sind, zusammenstellen. Es werden vier Funktionen

ψ_ϱ ($\varrho = 1 \ldots 4$) eingeführt und vier vierzeilige Matrizen γ^μ mit den Elementen $\gamma^\mu_{\varrho\sigma}$, die den Relationen

$$\gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu = 2\,\delta_{\nu\mu} \tag{48}$$

genügen. Dann genügen die ψ_ϱ den Feldgleichungen

$$\sum_\mu \sum_\sigma \gamma^\mu_{\varrho\sigma} \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{e}{c} \Phi_\mu \right) \psi_\sigma - imc\,\psi_\varrho = 0. \tag{49}$$

Ebenso genügen die $\psi_\varrho^\dagger$ den adjungierten Gleichungen

$$\sum_\mu \sum_\sigma \gamma^\mu_{\sigma\varrho} \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_\mu} - \frac{e}{c} \Phi_\mu \right) \psi_\sigma^\dagger + imc\,\psi_\varrho^\dagger = 0. \tag{50}$$

Dabei ist die Elektronenladung gleich $-e$ (mit e positiv) gesetzt. Wir behaupten nun, daß beide Gleichungen aus dem Variationsprinzip

$$\delta \int L\,dV\,dt = 0$$

folgen, wenn

$$L = -\sum_\mu \sum_\sigma \sum_\varrho \left[\gamma^\mu_{\varrho\sigma}\,\psi_\varrho^\dagger \left(\frac{hc}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_\mu} + e\,\Phi_\mu \right) \psi_\sigma - imc^2\,\psi_\varrho^\dagger \psi_\varrho \right] \tag{51}$$

gesetzt wird und $\psi^\dagger$ und ψ unabhängig voneinander variiert werden. Für die Gleichung (49) ist dies trivial, für die Gleichung (50) folgt die Behauptung daraus, daß sich L von

$$L' = +\sum_\mu \sum_\varrho \sum_\sigma \left[\gamma^\mu_{\sigma\varrho} \left(\frac{hc}{2\pi i} \frac{\partial \psi_\sigma^\dagger}{\partial x_\mu} - e\,\Phi_\mu\,\psi_\sigma^\dagger \right) \psi_\varrho + imc^2\,\psi_\varrho^\dagger \psi_\varrho \right] \tag{51'}$$

nur um Glieder unterscheidet, die als Divergenz geschrieben werden können und zur Variation von $\int L\,dV\,dt$ also keinen Beitrag liefern:

$$L - L' = -\sum_\mu \sum_\varrho \sum_\sigma \frac{hc}{2\pi i} \gamma^\mu_{\varrho\sigma} \frac{\partial}{\partial x_\mu} (\psi_\varrho^\dagger\,\psi_\sigma). \tag{52}$$

Es ist wichtig zu bemerken, daß wir bei diesen Rechnungen $\psi^\dagger$ und ψ nicht als vertauschbar anzunehmen brauchen und $\psi^\dagger$ immer links von ψ zu stehen kommen lassen. Da für den nicht variierten Feldverlauf gemäß (49) und (50) sowohl L wie L' verschwinden, gilt das gleiche von der Differenz $L - L'$. Es ist also möglich,

$$s_\mu = (-e) \sum_{\varrho,\,\sigma} \gamma^\mu_{\varrho\sigma}\,\psi_\varrho^\dagger\,\psi_\sigma \tag{53}$$

mit dem Stromvektor $\left(s_k = \frac{1}{c}\,i_k,\quad s_4 = i\,\varrho \right)$ zu identifizieren, wobei der Faktor $-e$ wegen der negativen Elektronenladung natürlich erscheinen wird. Denn als Folge von (49) und (50) gilt

$$\frac{\partial s_\mu}{\partial x_\mu} = 0, \tag{54}$$

ferner folgt aus (51) und (53)

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{\Phi}_\mu} = s_\mu. \tag{55}$$

Um diese Relation zu bekommen, wurden bei der Bildung von L die Ausdrücke (49) und (50) auch noch jeweils mit c multipliziert.

Das Variationsprinzip, aus dem wir die Diracschen Feldgleichungen abgeleitet haben, hat unmittelbar die Hamiltonsche Form (12), die durch unabhängiges Variieren der P_α und Q_α und Linearität der Lagrangefunktion in $\dot{Q}_\alpha$ $\left(\text{in unserem Falle in } \frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x_4}\right)$ gekennzeichnet ist. Wir haben also

$$P_{\sigma 4} = \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x_4}} = -\frac{hc}{2\pi i} \sum_\varrho \gamma^4_{\varrho\sigma} \psi_\varrho^\dagger = -\frac{hc}{2\pi} \psi^*_\sigma.$$

Die letztere Bezeichnung rechtfertigt sich dadurch, daß vermöge der Differentialgleichungen (49) und (50) für die zu ψ_σ konjugiert komplexe Funktion ψ^*_σ der Ausdruck

$$\psi^*_\sigma = \frac{1}{i} \sum_\varrho \gamma^4_{\varrho\sigma} \psi_\varrho^\dagger \tag{56}$$

gewählt werden kann, wenn die γ^α Hermitesche Matrizen sind, so daß dann übrigens der Ausdruck für die Teilchendichte durch

$$\frac{1}{(-e)} \frac{1}{i} s_4 = \sum_\varrho \psi^*_\varrho \psi_\varrho \tag{53'}$$

gegeben ist. Die V.-R. (II) bzw. (31) nehmen hier also die einfache Form an

$$\left.\begin{aligned} [\psi_\varrho, \psi'_\sigma] &= 0, \\ [\psi_\varrho, \psi^{*\prime}_\sigma] = \frac{1}{i} \sum_\tau \gamma^4_{\tau\sigma} [\psi_\sigma, \psi_\tau^{\dagger\prime}] &= \delta_{\varrho\sigma} \delta(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}') \\ [\psi^*_\varrho, \psi^{*\prime}_\sigma] &= [\psi_\varrho^\dagger, \psi_\sigma^{\dagger\prime}] = 0. \end{aligned}\right\} \tag{57}$$

Das Transformationsgesetz der Größen ψ_ϱ und $\psi_\varrho^\dagger$ bei Lorentztransformationen braucht hier nicht im einzelnen besprochen zu werden, es genügt die Bemerkung, daß es mit den allgemeinen Regeln des § 3 im Einklang ist und daß daher auch die relativistische Invarianz der V.-R. (57) als bewiesen angesehen werden kann.

An dieser Stelle möge noch die wohlbekannte Besonderheit besprochen werden, daß die V.-R. (57) nur eine von zwei formal völlig gleichberechtigten Möglichkeiten darstellen, und zwar diejenige, die den im Konfigurationsraum symmetrischen Lösungen der gewöhnlichen quanten-

mechanischen Gleichungen (Einstein-Bose-Statistik) entspricht, während der andere Fall der antisymmetrischen Lösungen (Fermi-Dirac-Statistik) den q-Zahlrelationen entspricht, die dadurch aus (57) entstehen, daß in den Klammersymbolen das $--$-Zeichen überall durch das $+$-Zeichen ersetzt wird. Führen wir also die Abkürzung ein

$$[F, G]_+ = FG + GF,$$

so wird hier

$$[\psi_\varrho, \psi_\sigma^{*\prime}]_+ = \frac{1}{i} \sum_\tau \gamma^4_{\tau\sigma} [\psi_\varrho, \psi_\tau^{\dagger\prime}]_+ = \delta_{\varrho\sigma} \delta(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')$$

$$[\psi_\varrho, \psi'_\sigma]_+ = [\psi_\varrho^*, \psi_\sigma^{*\prime}]_+ = [\psi_\varrho^\dagger, \psi_\sigma^{\dagger\prime}]_+ = 0. \tag{57a}$$

Es ist notwendig, auf die Abänderungen in den allgemeinen Gleichungen (19) und (20) von § 2, die hieraus entspringen, einzugehen. Es ist klar, daß in diesen Gleichungen den Klammersymbolen das $+$-Zeichen hinzugefügt werden muß, falls F in ψ oder $\psi^\dagger$ (oder deren Ableitungen) linear ist. Man wird sehen, daß dies bei allen Klammersymbolen der Fall ist, die bei dem Invarianzbeweis von § 3 auftraten, und daß dieser sich somit auch auf den hier vorliegenden Fall überträgt. Dagegen ist Vorsicht geboten bei dem Schlusse von F_1 und F_2 auf $F_1 F_2$ bei dem Beweis von (19). Denn es gilt nur für das gewöhnliche Klammersymbol mit dem $--$-Zeichen

$$[F_1 F_2, Q_\alpha]_- = F_1 (F_2 Q_\alpha + Q_\alpha F_2) - (F_1 Q_\alpha + Q_\alpha F_1) F_2,$$

$$[P_\alpha, F_1 F_2]_- = (P_\alpha F_1 + F_1 P_\alpha) F_2 - F_1 (P_\alpha F_2 + F_2 P_\alpha),$$

während $[F_1 F_2, Q_\alpha]_+$ und $[P_\alpha, F_1 F_2]_+$ nicht auf die entsprechenden Symbole für F_1 und F_2 einzeln reduziert werden können. Ist also F eine Bilinearform von $\psi^\dagger$, $\frac{\partial \psi^\dagger}{\partial x_i}$, ψ, $\frac{\partial \psi}{\partial x_i}$, in der die $\psi^\dagger$ immer links von den ψ stehen, so bleiben für ein solches F die Relationen (19) oder (20) erhalten, wenn die gewöhnlichen Klammersymbole mit dem $--$-Zeichen genommen werden. Daher gelten auch die V.-R. (21) und (23) bzw. (42) für Energie und Impuls mit dem gewöhnlichen Klammersymbol, was für die Durchführbarkeit der Theorie von entscheidender Wichtigkeit ist.

Man sieht, daß auch vom Standpunkt der Quantelung der Wellen und der relativistisch invarianten Behandlung des Mehrkörperproblems die beiden Arten von Lösungen, nämlich Einstein-Bose-Statistik einerseits, Ausschließungsprinzip (Äquivalenzverbot) andererseits noch immer als formal vollkommen gleichberechtigt erscheinen und eine befriedigende Erklärung für die Bevorzugung der zweiten Möglichkeit durch die Natur

also nicht gegeben werden kann †. Für die Protonen sind ebenso wie für die Elektronen besondere ψ-Funktionen einzuführen, die übrigens mit den letzteren vertauschbar sind. Da die Gleichungen für diese jedoch vollkommen gleich lauten, abgehen davon, daß $-e$ durch $+e$ und m durch M zu ersetzen ist, brauchen wir hierauf nicht weiter einzugehen.

Wir können nun die Wechselwirkung der Materiewellen mit dem elektromagnetischen Felde betrachten, die sich aus dem Variationsprinzip

$$\delta \int L \, dV \, dt = 0$$

ergibt, wenn für L die Summe aus dem Strahlungsteil $L^{(s)}$ [Gleichung (45)] und dem Materieteil $L^{(m)}$ [Gleichung [51]) eingesetzt wird. Zufolge (55) folgt hieraus

$$\frac{\partial F_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} = s_\alpha,$$

wenn für s_α der Ausdruck (53) eingesetzt wird. Dies bedeutet physikalisch, daß dieser Stromvektor nicht nur maßgebend ist für die Wirkungen eines äußeren Feldes auf die Materie, sondern auch umgekehrt felderzeugend wirkt. Hier zeigt sich aber von neuem die Schwierigkeit, V.-R. aufzustellen, die mit der Bedingung

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} = \frac{1}{i} s_4 = \varrho = (-e) \sum_\sigma \psi_\sigma^* \psi_\sigma$$

im Einklang sind. Bilden wir nämlich

$$[\operatorname{div} \mathfrak{E}, \psi_\sigma^{*\prime}] = (-e)\, \delta(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')\, \psi_\sigma^*,$$

was sowohl für (57) wie für (57a) zutrifft, so folgt daraus durch Integration von (x_i) über ein endliches, den Punkt (x_i') enthaltendes Volumen

$$\left[\int \mathfrak{E}_n \, df, \psi_\sigma^{*\prime}\right] = (-e)\, \psi_\sigma^{*\prime}.$$

Das heißt aber, daß auch für endliche Distanzen der Raumpunkte (x_i) und (x_i') die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ mit dem Materiefeld ψ nicht vertauschbar sein kann. Eine Theorie mit solchen nicht infinitesimalen V.-R. durchzuführen, scheint aber praktisch aussichtslos, zumal der Beweis der relativistischen Invarianz solcher V.-R. mit den größten Schwierigkeiten verbunden sein dürfte.

Es ist jedoch möglich gewesen, diese Schwierigkeit durch einen formalen Kunstgriff zu beseitigen, der darin besteht, kleine Zusatzglieder zu der Lagrangefunktion $L^{(s)}$ der Elektrodynamik hinzuzufügen, die eben-

† Die diesbezüglichen Angaben von P. Jordan, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **7**, 206, 1929, sind unzutreffend. In keinem der beiden Fälle würde übrigens bei den Materiewellen eine Nullpunktenergie auftreten.

falls nur erste Ableitungen der Potentiale Φ_α enthalten und die Linearität der Feldgleichungen nicht stören, die aber bewirken, daß P_{44} nun nicht mehr identisch verschwindet. Man rechnet dann mit den kanonischen V.-R. dieser abgeänderten Gleichungen und läßt erst bei den physikalischen Anwendungen in den Endresultaten die Koeffizienten der Zusatzglieder gegen Null konvergieren. Die einfachste Möglichkeit für solche Zusatzglieder ist in dem Ansatz

$$-L^{(\varepsilon)} = \frac{1}{4} F_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} - \frac{\varepsilon}{2} (\mathrm{Div}\, \Phi)^2, \qquad \mathrm{Div}\, \Phi = \sum_\alpha \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x_\alpha} \tag{58}$$

zum Ausdruck gebracht. Eine andere Möglichkeit wäre noch

$$-L'^{(\varepsilon)} = \frac{1}{4}(1+\varepsilon) F_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} - \frac{\varepsilon}{2} \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x_\beta} \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x_\beta}.$$

Doch läßt sich leicht zeigen, daß die Differenz der Variation der Integrale über L' und L identisch verschwindet. Die V.-R. wären allerdings in beiden Fällen etwas verschieden, doch ist anzunehmen, daß alle physikalischen Endresultate im Limes $\varepsilon \to 0$ dieselben sein würden. Im folgenden soll also der Ansatz (58) für L beibehalten werden. Die modifizierten Maxwellschen Gleichungen lauten dann

$$\frac{\partial F_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\mathrm{Div}\, \Phi) = (1+\varepsilon) \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\mathrm{Div}\, \Phi) - \Box \Phi_\alpha = s_\alpha. \tag{59}$$

Die zu den Φ_α konjugierten Impulse sind nunmehr an Stelle von (46)

$$P_{k4} = -F_{4k}, \qquad P_{44} = \varepsilon\, \mathrm{Div}\, \Phi. \tag{60}$$

Und die kanonischen V.-R. werden

$$\left.\begin{aligned} &[\Phi_\alpha, \Phi'_\beta] = 0, \quad [F_{4i}, F'_{4k}] = 0, \quad [F_{4i}, \mathrm{Div}\, \Phi] = 0. \\ &[F_{4i}, \Phi'_\alpha] = \delta_{i\alpha} \frac{-hc}{2\pi} \delta(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}'), \qquad [\mathrm{Div}\, \Phi, \Phi'_4] = \frac{1}{\varepsilon} \frac{hc}{2\pi} \delta(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}'). \end{aligned}\right\} \tag{61}$$

Man sieht ferner, daß die früher angeschriebenen V.-R. (47) richtig bleiben, aber durch solche ergänzt werden, die $\frac{\partial \Phi_4}{\partial x_4}$ enthalten; auch die Gleichungen (47′) oder (47″) bleiben also bestehen. Ferner stört die Gleichung (59) für $\alpha = 4$ nun nicht mehr, da die zweite zeitliche Ableitung von Φ_4 in ihr vorkommt, so daß jetzt die Φ_α und die konjugierten $P_{\alpha 4}$ tatsächlich für einen gewissen Zeitpunkt als willkürliche Raumfunktionen vorgegeben werden können. Bemerkt sei noch, daß jetzt nicht mehr die volle Invarianz der Theorie gegenüber solchen Änderungen der Potentiale besteht, welche die Feldstärken unverändert lassen, nämlich

$$\Phi'_\alpha = \Phi_\alpha + \frac{\partial \lambda}{\partial x_\alpha};$$

wohl aber bleibt diese Invarianz bestehen, wenn man der Funktion λ noch die Nebenbedingung auferlegt

$$\Box \lambda = \text{const.}$$

Die relativistische Invarianz der V.-R. (61) ist durch die Betrachtungen in § 2 in Strenge auch für $\varepsilon \neq 0$ erwiesen.

In den Ausdrücken (58) und (51) für die Lagrangefunktion von Strahlung und Materie und den zugehörigen kanonischen V.-R. (61) und (57) oder (57a) sind die wesentlichen Grundannahmen unserer Theorie enthalten. Wir ergänzen sie noch, indem wir die Ausdrücke für die Hamiltonschen Funktionen anschreiben. Es wird für den Strahlungsteil gemäß (60) und (58)

$$\begin{aligned} H^{(s)} = P_{\nu 4}\frac{\partial \Phi_\nu}{\partial x_4} - L^{(s)} &= -F_{4k}\frac{\partial \Phi_k}{\partial x_4} + \varepsilon \operatorname{Div}\Phi \frac{\partial \Phi_4}{\partial x_\nu} \\ &+ \frac{1}{4}F_{ik}F_{ik} - \frac{\varepsilon}{2}(\operatorname{Div}\Phi)^2 = -\frac{1}{2}F_{4k}F_{4k} + \frac{1}{4}F_{ik}F_{ik} \\ &- F_{4k}\frac{\partial \Phi_4}{\partial x_k} + \frac{\varepsilon}{2}(\operatorname{Div}\Phi)^2 - \varepsilon \operatorname{Div}\Phi \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_k}, \end{aligned} \tag{58'}$$

für den Materieteil gemäß (51) und (56)

$$\begin{aligned} H^{(m)} = -\frac{hc}{2\pi i}\gamma^4_{\varrho\sigma}\psi_\varrho^\dagger \frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x_4} - L^{(m)} &= +\frac{hc}{2\pi i}\gamma^k_{\varrho\sigma}\psi_\varrho^\dagger \frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x_k} \\ - imc^2\psi_\sigma^\dagger\psi_\sigma + e\gamma^\mu_{\varrho\sigma}\psi_\varrho^\dagger\psi_\sigma\Phi_\mu &= +\frac{hc}{2\pi i}\alpha^k_{\varrho\sigma}\psi^*_\varrho\frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x_k} \\ &+ mc^2\alpha^\nu_{\varrho\sigma}\psi^*_\varrho\psi_\sigma + e\alpha^k_{\varrho\sigma}\psi^*_\varrho\psi_\sigma\Phi_u + ei\psi^*_\varrho\psi_\varrho\Phi_4, \end{aligned} \tag{51'}$$

wenn

$$\alpha^k = i\gamma^4\gamma^k, \quad \alpha^4 = \gamma^4, \quad \text{mit} \quad \alpha^\mu\alpha^\nu + \alpha^\nu\alpha^\mu = 2\delta_{\nu\mu} \tag{48'}$$

gesetzt wird. Ferner ist noch die in den kanonischen V.-R. für das Gesamtfeld enthaltene Aussage hinzuzufügen, daß alle elektromagnetischen Feldgrößen (Potentiale, Feldstärken und Div Φ) mit allen Feldgrößen der Materiewellen (ψ_ϱ, $\psi_\varrho^\dagger$) (für den gleichen Zeitpunkt) vertauschbar sind. Dieser Umstand, der einen wesentlichen Unterschied unserer Theorie gegenüber der im Grenzfall $c \to \infty$ gültigen Theorie von Jordan und Klein enthält, bedingt eine große Vereinfachung der Rechnungen. Andererseits entspricht das Zerfallen der Lagrangefunktion in zwei logisch völlig unabhängige Summanden, die den Materie- und den Lichtwellen entsprechen (berücksichtigt man noch die Protonen, so sind es drei unabhängige Summanden), dem provisorischen Charakter unserer Theorie und dürfte wohl später zugunsten einer einheitlicheren Auffassung aller Gattungen von Wellenfeldern zu modifizieren sein.

§ 5. Über das Verhältnis der hier aufgestellten Gleichungen zu früheren Ansätzen für die Quanten-Elektrodynamik ladungsfreier Felder. In einer früheren Arbeit von Jordan und Pauli* wurden die V.-R. der Elektrodynamik in dem Spezialfall der Abwesenheit geladener Teilchen von einem etwas anderen Standpunkt aus formuliert, bei dem vierdimensionale Integrale (über Raum und Zeit) mit Klammersymbolen im Integranden betrachtet werden, und der deshalb als der vierdimensionale Standpunkt bezeichnet werden möge. Es wird dort eine Δ-Funktion definiert durch die für jede Funktion $f(x \ldots t)$ als gültig angenommene Relation

$$\left.\begin{aligned}\int_{V_4} f(x \ldots t)\, \Delta(x \ldots t)\, dV\, dt = \int_{V_3^+} f(x_1 \ldots x_3, \quad ct = -r)\, \frac{1}{r}\, dx_1\, dx_2\, dx_3, \\ -\int_{V_3^-} f(x_1 \ldots x_3, \quad ct = r)\, \frac{1}{r}\, dx_1\, dx_2\, dx_3,\end{aligned}\right\} \tag{62}$$

so daß diese Funktion eine Singularität auf den Lichtkegeln $ct = -r$ und $ct = +r$ darstellt, und zwar mit entgegengesetztem Vorzeichen für Vergangenheit und Zukunft. Man kann in diesem Sinne auch setzen

$$\Delta(x \ldots t) = \frac{1}{r}\,[\delta(r + ct) - \delta(r - ct), \tag{62'}$$

wenn unter δ wieder die gewöhnliche δ-Funktion verstanden wird.

Es fragt sich nun, was aus der Relation (62') für die Δ-Funktion folgt, wenn wir statt der vierdimensionalen Integrale über Raum–Zeit gemäß dem hier eingenommenen Standpunkt stets nur dreidimensionale Integrale über den Raum $t = 0$ einführen.

Wir erhalten dann aus (62) zunächst

$$\Delta = 0 \text{ für Integrale über } t = 0, \tag{63}$$

dasselbe gilt dann von den räumlichen Ableitungen von Δ und der zweiten zeitlichen Ableitung, da diese sich gemäß

$$\sum_{a=1}^{4} \frac{\partial^2 \Delta}{\partial x_a^2} = 0$$

durch die räumlichen ausdrücken läßt. Etwas Interessanteres ergibt sich aber, wenn wir $\frac{1}{c}\frac{\partial \Delta}{\partial t}$ gemäß (62') auf dreidimensionale Integrale spezialisieren. Wir erhalten zunächst

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \Delta}{\partial t} = \frac{2}{r}\delta'(r),$$

* P. Jordan und W. Pauli, ZS. f. Phys. **47**, 151, 1928. Dieser Paragraph ist zum Verständnis der folgenden nicht erforderlich.

was aber noch weiter umgeformt werden kann. Sei nämlich $f(x_1, x_2, x_3)$ eine beliebige Funktion der drei Raumkoordinaten, so soll

$$\int f \frac{2}{r} \delta'(r)\, dx_1\, dx_2\, dx_3$$

ausgewertet werden. Wir führen Polarkoordinaten ein und setzen die über die Winkel integrierte Funktion f gleich $\Phi(r)$:

$$\Phi(r) = \int f\, d\Omega, \quad \text{also} \quad \Phi(0) = 4\pi f(0),$$

dann wird

$$\int f \frac{2}{r} \delta'(r)\, dV = \int_0^\infty \Phi(r)\, 2\, \delta'(r)\, r\, dr.$$

Denken wir uns $\Phi(r)$ für negative r als gerade Funktion fortgesetzt (so daß $\Phi(r)$ für $r = 0$ stetig bleibt und $r\Phi(r)$ für $r = 0$ noch eine stetige Ableitung behält), so können wir, da $\delta'(r)$ eine ungerade Funktion ist, auch schreiben

$$\int f \frac{2}{r} \delta'(r)\, dV = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi\, \delta'(r)\, r\, dr = -\frac{d}{dr}(r\Phi)\Big|_{r=0} = -\Phi(0) = -4\pi f(0).$$

Da also das berechnete Integral für alle $f(x_1, x_2, x_3)$ den Wert $-4\pi f(0)$ hat, können wir sagen, daß gilt

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \Delta}{\partial t} = -4\pi \delta(x_1, x_2, x_3) \text{ für Integrale über } t = 0. \qquad (64)$$

Wir können nun sofort die V.-R. für die Feldstärken der Arbeit von Jordan und Pauli, nämlich

$$[\mathfrak{E}_i, \mathfrak{E}'_k] = [\mathfrak{H}_i, \mathfrak{H}'_k] = \frac{ihc}{8\pi^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} - \delta_{ik}\frac{\partial^2}{c^2 dt^2}\right)\Delta(P' - P),$$

$$[\mathfrak{E}_1, \mathfrak{H}'_2] = -[\mathfrak{H}_1, \mathfrak{E}'_2] = \frac{ihc}{8\pi^2}\frac{\partial}{\partial x_3}\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\Delta(P' - P)$$

in die hier verwendeten (47″) überführen, die vermöge (63) und (64) in der Tat aus der angeschriebenen hervorgehen.

Der vierdimensionale Standpunkt hat vor dem dreidimensionalen den Vorzug, die relativistische Invarianz der V.-R. unmittelbar in Evidenz zu setzen, während diese von dem hier vertretenen dreidimensionalen Standpunkt aus gemäß der ziemlich umständlichen Methode von § 2 bewiesen werden muß. Dennoch glauben wir aus mehreren Gründen, den dreidimensionalen Standpunkt bei der Formulierung der V.-R. vorziehen zu sollen. Erstens ist beim vierdimensionalen Standpunkt infolge des

Umstandes, daß hier nicht nur unendlich benachbarte Punkte einen Beitrag zum Integral über die Klammersymbole geben, die Verallgemeinerung für andere Wellen als Lichtwellen nicht sehr übersichtlich. Schon bei kräftefreien Materiewellen würde infolge der Abhängigkeit ihrer Phasengeschwindigkeit von der Wellenlänge neben dem dreidimensionalen Integral über den Lichtkegel noch ein vierdimensionales Integral über das Innere dieses Kegels in der Definition der zugehörigen Δ-Funktion auftreten; und bei Materiewellen in einem äußeren elektromagnetischen Felde ließe sich das Analogon der Δ-Funktion zwar durch die Wellengleichung auf Grund ihrer Eigenschaften definieren, aber nicht mehr allgemein explizite berechnen. Endlich sind es bei allen physikalischen Anwendungen immer nur die dreidimensionalen Integrale über $t = \text{const}$, die in Frage kommen, so daß der dreidimensionale Standpunkt auch eine nähere Verbindung mit dem physikalischen Inhalt der Theorie hat als der vierdimensionale.

§ 6. Differential- und Integralform der Erhaltungssätze von Energie und Impuls für das gesamte Wellenfeld. Im Kapitel I wurde gezeigt, wie bei kanonischer Form der Feldgleichungen stets zeitlich konstante Volumenintegrale für Gesamtenergie und Gesamtimpuls angegeben werden können [siehe die Gleichungen (7), (13) und (41)] nämlich

$$J_\mu = \int \left(\sum_\alpha P_{\alpha 4} \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_\mu} - \delta_{\mu 4} L \right) d V, \tag{41'}$$

worin die Komponenten des Vierervektors J_ν für $\nu = 1, 2, 3$ die mit $-ic$ multiplizierten Komponenten des Impulses darstellen, während $J_4 = \overline{H}$ die Gesamtenergie bestimmt. Es wurde dort aber nicht gezeigt, ob Energie und Impulssatz auch in Differentialform

$$\frac{\partial T_{\mu\nu}}{\partial x_\nu} = 0 \tag{65}$$

erfüllt werden können, worin $T_{\mu\nu}$ in bekannter Weise den Tensor von Spannung und von Energie- und Impulsdichte darstellt, woraus dann die Konstanz von

$$J_\mu = \int T_{\mu 4} d V \tag{66}$$

folgt. Wir wollen hier zeigen, daß dies in der Tat der Fall ist und daß zwar nicht die Integranden in (41') und (66) übereinstimmen, wohl aber die Integralwerte, wenn restierende (zweidimensionale) Oberflächenintegrale stets als verschwindend angenommen werden. Es ist aber zu betonen, daß nur für das Gesamtfeld, bestehend aus elektromagnetischen und Materiewellen wirkliche Erhaltungssätze zu erwarten sind.

Wir beginnen mit der Diskussion des Beitrages der Materiewellen zum Energietensor. Dieser ist wohlbekannt und am vollständigsten von Tetrode* berechnet worden. Nur mit Rücksicht auf mitunter vorhandene Nichtvertauschbarkeiten von Faktoren sollen die betreffenden Rechnungen hier nochmals kurz skizziert werden. Ausgehend von dem Ausdruck (51) für den Materieteil der Lagrangefunktion und der Relation (55), wollen wir den Ausdruck $F_{\mu\nu} s_\nu$ für die Lorentzkraft in eine vierdimensionale Divergenz zu verwandeln suchen. Man hat zunächst

$$F_{\mu\nu} s_\nu = \left(\frac{\partial \Phi_\nu}{\partial x_\mu} - \frac{\partial \Phi_\mu}{\partial x_\nu} \right) s_\nu = \frac{\partial \Phi_\nu}{\partial x_\mu} s_\nu - \frac{\partial}{\partial x_\nu} (\Phi_\mu s_\nu),$$

wobei von der bereits erwähnten, aus den Feldgleichungen für die Materiewellen folgenden wichtigen Relation (54)

$$\frac{\partial s_\nu}{\partial x_\nu} = 0 \tag{54}$$

Gebrauch gemacht ist. Bemerken wir noch (55), so folgt

$$F_{\mu\nu} s_\nu = \frac{\partial L}{\partial \Phi_\nu} \frac{\partial \Phi_\nu}{\partial x_\mu} - \frac{\partial}{\partial x_\nu} (\Phi_\mu s_\nu). \tag{67}$$

Hierbei ist es von Wichtigkeit, daß die Stromkomponenten, da sie durch ψ und $\psi^\dagger$ allein ausdrückbar sind, mit allen elektromagnetischen Feldgrößen vertauschbar sind, so daß es auf die Reihenfolge der Faktoren in (67) nicht ankommt. Aus demselben Grunde (Vertauschbarkeit von $\frac{\partial \Phi_\nu}{\partial x_\mu}$ mit ψ und $\psi^\dagger$) dürfen wir setzen

$$\frac{\partial L}{\partial x_\mu} = \frac{\partial L}{\partial \Phi_\nu} \frac{\partial \Phi_\nu}{\partial x_\mu} + \frac{\partial \psi_\varrho^\dagger}{\partial x_\mu} \frac{\partial L}{\partial \psi_\varrho^\dagger} + \frac{\partial^2 \psi_\varrho^\dagger}{\partial x_\mu \partial x_\nu} \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \psi_\varrho^\dagger}{\partial x_\nu}} + \frac{\partial L}{\partial \psi_\varrho} \frac{\partial \psi_\varrho}{\partial x_\mu} + \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \psi_\varrho}{\partial x_\nu}} \frac{\partial^2 \psi_\varrho}{\partial x_\nu \partial x_\mu},$$

wobei darauf geachtet ist, daß die $\psi^\dagger$ enthaltenden Faktoren immer links von den ψ enthaltenden Faktoren zu stehen kommen. Es gelten endlich noch, wie aus dem Verschwinden der Variation von L hervorgeht, die Feldgleichungen

$$\frac{\partial L}{\partial \psi_\varrho^\dagger} = \frac{\partial}{\partial x_\nu} \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \psi_\varrho^\dagger}{\partial x_\nu}}, \qquad \frac{\partial L}{\partial \psi_\varrho} = \frac{\partial}{\partial x_\nu} \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \psi_\varrho}{\partial x_\nu}},$$

* H. Tetrode, ZS. f. Phys. l. c.

so daß wir schließlich aus (67) erhalten

$$F_{\mu\nu}s_\nu = -\frac{\partial\psi_\varrho^\dagger}{\partial x_\mu}\frac{\partial}{\partial x_\nu}\frac{\partial L}{\partial\frac{\partial\psi_\varrho^\dagger}{\partial x_\nu}} - \frac{\partial^2\psi_\varrho^\dagger}{\partial x_\mu\partial x_\nu}\frac{\partial L}{\partial\frac{\partial\psi_\varrho^\dagger}{\partial x_\nu}} - \left(\frac{\partial}{\partial x_\nu}\frac{\partial L}{\partial\frac{\partial\psi_\varrho}{\partial x_\nu}}\right)\frac{\partial\psi_\varrho}{\partial x_\mu}$$
$$-\frac{\partial L}{\partial\frac{\partial\psi_\varrho}{\partial x_\nu}}\frac{\partial^2\psi_\varrho}{\partial x_\mu\partial x_\nu} + \frac{\partial L}{\partial x_\mu} + \frac{\partial}{\partial x_\nu}(\Phi_\mu s_\nu),$$

das heißt aber für den Energieimpulstensor $T_{\mu\nu}^{(m)}$ der Materie, definiert durch

$$T_{\mu\nu}^{(m)} = \frac{\partial\psi_\varrho^\dagger}{\partial x_\mu}\frac{\partial L}{\partial\frac{\partial\psi_\varrho^\dagger}{\partial x_\nu}} + \frac{\partial L}{\partial\frac{\partial\psi_\varrho}{\partial x_\nu}}\frac{\partial\psi_\varrho}{\partial x_\mu} - \delta_{\mu\nu}L + \Phi_\mu s_\nu, \tag{68}$$

gelten die Relationen

$$F_{\mu\nu}s_\nu = -\frac{\partial T_{\mu\nu}^{(m)}}{\partial x_\nu}. \tag{69}$$

Der erste Term in (68) fällt bei der Wahl (51) für L sogar fort, auch kann dann L selbst gleich Null gesetzt werden, doch ist es von Interesse, zu erwähnen, daß ihrer Herleitung nach die Relation (69) auch richtig bleibt, wenn man in (68) L durch L' [siehe Geichung (51')] oder durch $\frac{L+L'}{2}$ ersetzt. Mit dem Ausdruck (51) für L erhalten wir aus (68)

$$-T_{\mu\nu}^{(m)} = \frac{hc}{2\pi i}\sum_{\varrho,\sigma}\gamma_{\sigma\varrho}^\nu\psi_\sigma^\dagger\frac{\partial\psi_\varrho}{\partial x_\mu} - \Phi_\mu s_\nu$$
$$= \sum_{\varrho,\sigma}\gamma_{\sigma\varrho}^\nu\psi_\sigma^\dagger\left(\frac{hc}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_\mu} + e\Phi_\mu\right)\psi_\varrho. \tag{70}$$

Dieser Ausdruck für den Tensor $T_{\mu\nu}^{(m)}$ ist nicht symmetrisch in μ und ν. Wie Tetrode gezeigt hat, kann auch ein in μ und ν symmetrisierter Ausdruck für den Energietensor gebraucht werden. Da dieser aber zu demselben Integralwert von Energie und Impuls führt, wie der unsymmetrische Ausdruck (68) oder (70), so brauchen wir hier nicht näher auf diesen Punkt einzugehen*.

Wir gehen nun zu dem Anteil des Energieimpulstensors über, der von dem elektromagnetischen Felde geliefert wird. Wir werden nunmehr verlangen, daß dieser Anteil $T_{\mu\nu}^{(s)}$ mit dem Ausdruck (54)

$$s_\nu = \frac{\partial F_{\nu\varrho}}{\partial x_\varrho} + \varepsilon\frac{\partial}{\partial x_\nu}(\mathrm{Div}\,\Phi) \tag{59}$$

* Dagegen ist es zur Berechnung des gesamten Drehimpulses nötig, den in μ und ν symmetrischen Ausdruck für $T_{\mu\nu}^{(m)}$ zu benutzen.

für den Strom die Relation

$$\frac{\partial T^{(s)}_{\mu\nu}}{\partial x_\nu} = F_{\mu\nu} s_\nu \tag{71}$$

erfüllt. Wären die mit ε multiplizierten Terme nicht vorhanden, so könnte in bekannter Weise für $-T^{(s)}_{\mu\nu}$ der Maxwellsche Tensor

$$S_{\mu\nu} = F_{\mu\varrho} F_{\nu\varrho} - \tfrac{1}{4} F_{\varrho\sigma} F_{\varrho\sigma} \delta_{\mu\nu} \tag{72}$$

genommen werden, da dieser mit Berücksichtigung von (43) die Identität

$$\frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x_\nu} = - F_{\mu\nu} \frac{\partial F_{\nu\varrho}}{\partial x_\varrho} \tag{73}$$

erfüllt. Wir müssen also noch Zusatzterme proportional ε suchen, die dem zweiten Term im Ausdruck für den Strom Rechnung tragen. Dabei werden wir aber berücksichtigen, daß gemäß den aus den Feldgleichungen für die Materiewellen folgenden Gleichungen

$$\frac{\partial s_\nu}{\partial x_\nu} = 0$$

zufolge (59) gelten muß

$$\Box \operatorname{Div} \Phi = \sum_{\mu,\nu} \frac{\partial^2}{\partial x_\mu^2} \frac{\partial \Phi_\nu}{\partial x_\nu} = 0. \tag{74}$$

Wir behaupten, daß dann die zu (72) hinzuzufügenden Zusatzterme $\varepsilon \Sigma_{\mu\nu}$ mit

$$\begin{aligned} \Sigma_{\mu\nu} = {} & \overline{\Phi_\nu \frac{\partial}{\partial x_\mu} (\operatorname{Div} \Phi)} + \overline{\Phi_\mu \frac{\partial}{\partial x_\nu} (\operatorname{Div} \Phi)} \\ & - \overline{\frac{\partial}{\partial x_\varrho} (\Phi_\varrho \operatorname{Div} \Phi)} \delta_{\mu\nu} + \frac{1}{2} (\operatorname{Div} \Phi)^2 \delta_{\mu\nu} \end{aligned} \tag{75}$$

das Gewünschte leisten. Überstreichen bedeutet symmetrisieren wegen Nichtvertauschbarkeit von Faktoren. Denn wir erhalten

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Sigma_{\mu\nu}}{\partial x_\nu} = {} & \overline{(\operatorname{Div} \Phi) \frac{\partial}{\partial x_\mu} \operatorname{Div} \Phi} + \overline{\Phi_\nu \frac{\partial^2}{\partial x_\nu \partial x_\mu} (\operatorname{Div} \Phi)} + \overline{\frac{\partial \Phi_\mu}{\partial x_\nu} \frac{\partial}{\partial x_\nu} (\operatorname{Div} \Phi)} \\ & - \overline{\Phi_\mu \Box \operatorname{Div} \Phi} - \overline{\frac{\partial \Phi_\nu}{\partial x_\mu} \frac{\partial}{\partial x_\nu} (\operatorname{Div} \Phi)} - \overline{\operatorname{Div} \Phi \frac{\partial}{\partial x_\mu} (\operatorname{Div} \Phi)} \\ & - \overline{\Phi_\nu \frac{\partial^2}{\partial x_\nu \partial x_\mu} (\operatorname{Div} \Phi)}. \end{aligned}$$

Zufolge (74) bleibt hiervon nur übrig

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Sigma_{\mu\nu}}{\partial x_\nu} &= \left(\frac{\partial \Phi_\mu}{\partial x_\nu} - \frac{\partial \Phi_\nu}{\partial x_\mu} \right) \frac{\partial}{\partial x_\nu} (\operatorname{Div} \Phi) \\ &= - F_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial x_\nu} (\operatorname{Div} \Phi), \end{aligned} \tag{76}$$

also gilt unter der Verwendung des Ausdrucks (58) von $L^{(s)}$

$$-T^{(s)}_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} + \varepsilon \Sigma_{\mu\nu} = F_{\mu\varrho} F_{\nu\varrho} + \varepsilon \Phi_\nu \frac{\partial}{\partial x_\mu} (\mathrm{Div}\, \Phi) + \varepsilon \Phi_\mu \frac{\partial}{\partial x_\nu} (\mathrm{Div}\, \Phi) - \varepsilon \frac{\partial}{\partial x_\varrho} (\Phi_\varrho \,\mathrm{Div}\, \Phi)\, \delta_{\mu\nu} + L^{(s)} \delta_{\mu\nu} \quad (77)$$

in der Tat die Relation (71). Dies kann man gemäß (59) noch umformen in

$$-T^{(s)}_{\mu\nu} = F_{\nu\varrho} \frac{\partial \Phi_\varrho}{\partial x_\mu} - \frac{\partial}{\partial x_\varrho} (\Phi_\mu F_{\nu\varrho}) - \varepsilon \frac{\partial \Phi_\nu}{\partial x_\mu} \mathrm{Div}\, \Phi + \Phi_\mu s_\nu + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x_\mu} (\Phi_\nu \mathrm{Div}\, \Phi) - \varepsilon \frac{\partial}{\partial x_\varrho} (\Phi_\varrho \mathrm{Div}\, \Phi)\, \delta_{\mu\nu} + L^{(s)} \delta_{\mu\nu}. \quad (77')$$

Es ist nun wesentlich, daß beim Addieren von (77') und (68) die Terme mit $\Phi_\mu s_\nu$ sich gerade aufheben. Als Unterschied der Summe

$$T_{\mu\nu} = T^{(m)}_{\mu\nu} + T^{(s)}_{\mu\nu}, \quad (78)$$

die gemäß (69) und (71) in der Tat den Erhaltungssatz (65) erfüllt, von dem Integranden von (41') erhält man schließlich unter Berücksichtigung der Werte (60) der Impulse des elektromagnetischen Feldes für $\nu = 4$

$$T^{(s)}_{\mu 4} + T^{(m)}_{\mu 4} - \Big(\sum_\alpha P_{\alpha 4} \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_\mu} - L \delta_{\mu 4}\Big) = + \frac{\partial}{\partial x_\varrho} (\Phi_\mu F_{4\varrho}) - \varepsilon \frac{\partial}{\partial x_\mu} (\Phi_4 \mathrm{Div}\, \Phi) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x_\varrho} (\Phi_\varrho \mathrm{Div}\, \Phi)\, \delta_{\mu 4}.$$

Diese Ausdrücke enthalten aber nur räumliche Ableitungen, verschwinden also bei Integration über das räumliche Volumen. Für den ersten Term ist dies wegen $F_{44} = 0$ trivial, für die beiden anderen ist es unmittelbar ersichtlich für $\mu = 1, 2, 3$, während für $\mu = 4$

$$-\varepsilon \frac{\partial}{\partial x_4} (\Phi_4 \mathrm{Div}\, \Phi) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x_\varrho} (\Phi_\varrho \mathrm{Div}\, \Phi) = \varepsilon \sum_{k=1}^{3} \frac{\partial}{\partial x_k} (\Phi_k \mathrm{Div}\, \Phi)$$

übrigbleibt.

Damit ist der gewünschte Nachweis vollständig erbracht und die Verbindung zwischen der Differentialform und der kanonischen Integralform der Erhaltungssätze in unserem Falle hergestellt. Zugleich ist damit auch aufs neue der Vektorcharakter von J_k bewiesen. Es muß aber betont werden, daß in dem angegebenen Ausdruck für den elektromagnetischen Teil von Energie und Impuls sowohl eine Nullpunktsenergie der Strahlung als auch eine Selbstenergie der Elektronen und Protonen

enthalten ist, die nicht der Wirklichkeit entspricht*. In welchem Umfang dieser prinzipielle Mangel der hier entwickelten Theorie die Durchrechnung spezieller physikalischer Probleme trotzdem nicht stört, wird in folgendem Kapitel erläutert werden.

III. Annäherungsmethoden zur Integration der Gleichungen und physikalische Anwendungen.

§ 7. Aufstellung der Differenzgleichungen für die Wahrscheinlichkeitsamplituden. Für die Rechnungen dieses Kapitels wird die Hamiltonsche Funktion H zugrunde gelegt, deren auf die Strahlung und auf die Materiewellen bezüglichen Teile durch (58′) und (51′) gegeben sind. Dabei ist es zweckmäßig, statt der imaginären Zeitkoordinate eine reelle t einzuführen gemäß $x_4 = ict$, entsprechend auch $\Phi_4 = i\Phi_0$ zu setzen; ferner soll nunmehr im Hinblick auf die Anwendungen von den Heavisideschen Einheiten wieder zu den gewöhnlichen übergegangen werden, so daß die Φ_μ durch $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\Phi_\mu$, dagegen s_μ durch $\sqrt{4\pi}s_\mu$ zu ersetzen ist. Schließlich ist es noch zweckmäßig, Potentiale Φ_μ^0 (C-Zahlen) von äußeren „eingeprägten“ Kräften einzuführen, deren Quellen nicht zum System gerechnet werden. Z. B. wird es wegen der großen Masse der Atomkerne oft zweckmäßig sein, die von ihnen ausgehenden Kraftwirkungen in den Φ_μ^0 zu berücksichtigen, also die Rückwirkung zu vernachlässigen.

Mit Einführung der zu den in gewöhnlichen Einheiten gemessenen Potentialen Φ_μ konjugierten Impulse gemäß

$$\left.\begin{aligned} \Pi_k &= -\frac{1}{4\pi c}\mathfrak{E}_k = +\frac{1}{4\pi c}\left(\frac{1}{c}\frac{\partial \Phi_k}{\partial t} + \frac{\partial \Phi_0}{\partial x_k}\right), \\ \Pi_0 &= \frac{\varepsilon}{4\pi c}\operatorname{Div}\Phi = \frac{\varepsilon}{4\pi c}\left(\frac{\partial \Phi_k}{\partial x_k} + \frac{1}{c}\frac{\partial \Phi_0}{\partial t}\right), \end{aligned}\right\} \tag{60′}$$

so daß die V.-R. lauten

$$[\Pi_\varrho, \Phi_\sigma'] = \frac{h}{2\pi i}\delta_{\varrho\sigma}\delta(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}'), \tag{61′}$$

* Bekanntlich haben Klein und Jordan in ihrer Theorie die Selbstenergie der Elektronen durch Umstellung gewisser Faktoren im Energieausdruck eliminieren können. Diese Umstellung ist gleichwertig mit dem Hinzufügen gewisser, die Klammersymbole $[\Phi_k, \psi]$ enthaltenden Terme zur Energiedichte. In unserer Theorie, wo Φ_k mit ψ bei gleichem Zeitpunkt vertauschbar ist, scheint kein so einfaches Analogon zu dem Klein-Jordanschen Kunstgriff zu existieren.

nimmt demnach der Strahlungsteil der Hamiltonfunktion die Form an

$$\overline{H}^{(s)} = \int dV \left\{ \frac{1}{16\pi} \left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i} \right)^2 + 2\pi c^2 \Pi_k^2 - c \frac{\partial \Phi_0}{\partial x_k} \Pi_k + \frac{2\pi c^2}{\varepsilon} \Pi_0^2 - c \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_k} \Pi_0 \right\}. \tag{79}$$

Entsprechend gilt dann für den Materieteil der Hamiltonfunktion

$$\overline{H}^{(m)} = \int dV \left[\frac{hc}{2\pi i} \alpha^k_{\varrho\sigma} \psi^*_\varrho \frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x_k} + mc^2 \alpha^4_{\varrho\sigma} \psi^*_\varrho \psi_\sigma + e(\Phi^0_k + \Phi_k) \alpha^k_{\varrho\sigma} \psi^*_\varrho \psi_\sigma - e(\Phi^0_0 + \Phi_0) \psi^*_\varrho \psi_\varrho \right]. \tag{79a}$$

Die zugehörigen V.-R. sind nach wie vor durch (57) und (57a) bestimmt:

a) Einstein-Bosestatistik:

$$\psi_\varrho(\mathfrak{r}) \psi^*_\sigma(\mathfrak{r}') - \psi^*_\sigma(\mathfrak{r}') \psi_\varrho(\mathfrak{r}) = \delta_{\varrho\sigma} \delta(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}'). \tag{57}$$

b) Ausschließungsprinzip (Äquivalenzverbot):

$$\psi_\varrho(\mathfrak{r}) \psi^*_\sigma(\mathfrak{r}') + \psi^*_\sigma(\mathfrak{r}') \psi_\varrho(\mathfrak{r}) = \delta_{\varrho\sigma} \delta(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}'). \tag{57a}$$

Zur Lösung des durch Gleichung (79a) definierten quantentheoretischen Problems entwickelt man zweckmäßig die ψ bzw. Φ nach geeigneten Orthogonalsystemen. Für diese Entwicklung bieten sich in natürlicher Weise die klassischen Lösungen derjenigen Feldgleichungen dar, die man erhält, wenn man aus (79a) die Wechselwirkungsterme (also die Terme der Form $\psi^* \alpha \psi \Phi$) streicht.

Nehmen wir also zunächst an, die Diracschen Gleichungen der Materiewellen seien integriert für die Potentiale Φ^0_μ, von denen wir voraussetzen, daß sie zeitlich konstant seien. [Wenn die Φ^0_μ einen Bestandteil enthalten, der zeitlich variabel ist, so kann man diesen Term abspalten und ihn zweckmäßig zusammen mit den Wechselwirkungsgliedern von (79) behandeln.] Zu jedem Eigenwert E^s des gelösten „ungestörten" Problems gehört ein System von Eigenfunktionen ($\varrho = 1, 2, 3, 4$), normiert nach der Gleichung

$$\int dV u^{*r}_\varrho u^s_\varrho = \delta_{rs}. \tag{80}$$

Es gelten ferner die „inversen" Orthogonalitätsrelationen

$$\sum_s u^{*s}_\varrho(\mathfrak{r}) u^s_\sigma(\mathfrak{r}') = \delta_{\varrho\sigma} \delta(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}'). \tag{80'}$$

Wir setzen dann

$$\psi_\varrho = \sum_s a_s u^s_\varrho, \quad \psi^*_\varrho = \sum_s a^*_s u^{*s}_\varrho. \tag{81}$$

Die Größen a genügen den V.-R.:

$$\left.\begin{aligned} &\text{Bose-Einstein-Statistik:}\quad a_s a_t^* - a_t^* a_s = \delta_{st},\\ &\text{Ausschließungsprinzip:}\quad a_s a_t^* + a_t^* a_s = \delta_{st}. \end{aligned}\right\} \tag{82}$$

Dasselbe Verfahren soll ferner für die Hohlraumstrahlung ohne Wechselwirkung mit der Materie angewendet werden. Hier gehen wir jedoch aus Gründen, die später erläutert werden, nicht aus von der Hamiltonschen Funktion (79), sondern von einer etwas modifizierten Funktion aus (über doppelt auftretende Indizes wird im folgenden stets summiert)

$$\begin{aligned} H_0^{(\varepsilon)} = \int dV \Big\{ &\frac{1}{16\pi}\Big(\frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i}\Big)^2 + 2\pi c^2 \Pi_k^2 - c\frac{\partial \Phi_0}{\partial x_k}\Pi_k \\ &+ \frac{2\pi c^2}{\varepsilon+\delta}\Pi_0^2 - \frac{\varepsilon c}{\varepsilon+\delta}\frac{\partial \Phi_k}{\partial x_k}\Pi_0 - \frac{\varepsilon\delta}{8\pi(\varepsilon+\delta)}\Big(\frac{\partial \Phi_k}{\partial x_k}\Big)^2 + \frac{\delta}{8\pi}\Big(\frac{\partial \Phi_0}{\partial x_k}\Big)^2 \Big\}. \end{aligned} \tag{83}$$

δ ist ein kleiner Parameter. Wir suchen nun die Lösungen des zu (82) gehörigen klassischen Wellenproblems. Zu diesem Zweck setzen wir in bekannter Weise

$$\left.\begin{aligned} \Phi_1 &= \sqrt{\frac{8}{L^3}}\, q_1^r \cos\frac{\pi}{L}\varkappa_r x \,.\, \sin\frac{\pi}{L}\lambda_r y \,.\, \sin\frac{\pi}{L}\mu_r z,\\ \Phi_2 &= \sqrt{\frac{8}{L^3}}\, q_2^r \sin\frac{\pi}{L}\varkappa_r x \,.\, \cos\frac{\pi}{L}\lambda_r y \,.\, \sin\frac{\pi}{L}\mu_r z,\\ \Phi_3 &= \sqrt{\frac{8}{L^3}}\, q_3^r \sin\frac{\pi}{L}\varkappa_r x \,.\, \sin\frac{\pi}{L}\lambda_r y \,.\, \cos\frac{\pi}{L}\mu_r z,\\ \Phi_0 &= \sqrt{\frac{8}{L^3}}\, q_0^r \sin\frac{\pi}{L}\varkappa_r x \;\sin\frac{\pi}{L}\lambda_r y \,.\, \sin\frac{\pi}{L}\mu_r z. \end{aligned}\right\} \tag{84}$$

Hierin bedeutet L die Kantenlänge des (kubisch gedachten) Hohlraums, $\varkappa_r$, λ_r, μ_r sind ganze Zahlen, die zur Schwingung mit dem Index r gehören. Ebenso setzen wir

$$\left.\begin{aligned} \Pi_1 &= \sqrt{\frac{8}{L^3}}\, p_1^r \cos\frac{\pi}{L}\varkappa_r x \sin\frac{\pi}{L}\lambda_r y \sin\frac{\pi}{L}\mu_r z,\\ \Pi_2 &= \sqrt{\frac{8}{L^3}}\, p_2^r \sin\frac{\pi}{L}\varkappa_r x \cos\frac{\pi}{L}\lambda_r y \sin\frac{\pi}{L}\mu_r z,\\ \Pi_3 &= \sqrt{\frac{8}{L^3}}\, p_3^r \sin\frac{\pi}{L}\varkappa_r x \sin\frac{\pi}{L}\lambda_r y \cos\frac{\pi}{L}\mu_r z,\\ \Pi_0 &= \sqrt{\frac{8}{L^3}}\, p_0^r \sin\frac{\pi}{L}\varkappa_r x \sin\frac{\pi}{L}\lambda_r y \sin\frac{\pi}{L}\mu_r z. \end{aligned}\right\} \tag{85}$$

Die Hamiltonsche Funktion geht damit über in

$$\left.\begin{aligned}\overline{H}^{(s)} = {} & 2\pi c^2\left(p_1^{r\,2}+p_2^{r\,2}+p_3^{r\,2}+\frac{1}{\varepsilon+\delta}\,p_0^{r\,2}\right)\\ & -\frac{c\pi}{L}\,q_0^r(\varkappa_r p_1^r+\lambda_r p_2^r+\mu_r p_3^r)+\frac{\varepsilon\, c\pi}{L(\varepsilon+\delta)}p_0^r(q_1^r\varkappa_r+q_2^r\lambda_r+q_3^r\mu_r)\\ & -\frac{\pi}{8L^2}(q_1^r\varkappa_r+q_2^r\lambda_r+q_3^r\mu_r)^2\,\frac{\varepsilon\,\delta}{\varepsilon+\delta}+\frac{\delta\,\pi}{8L^2}\,q_0^{r\,2}(\varkappa_r^2+\lambda_r^2+\mu_r^2)\\ & +\frac{\pi}{8L^2}[(q_1^r\lambda_r-q_2^r\varkappa_r)^2+(q_1^r\mu_r-q_3^r\varkappa_r)^2+(q_2^r\mu_r-q_3^r\lambda_r)^2].\end{aligned}\right\}\tag{86}$$

Zu dieser Funktion gehören die entsprechenden kanonischen Gleichungen, die nach Elimination der p lauten:

$$\left.\begin{aligned}&\left(\frac{L}{c\pi}\right)^2\ddot{q}_1^r+(\varkappa_r^2+\lambda_r^2+\mu_r^2)\,q_1^r\\ &=(1+\varepsilon)\left(-\frac{L}{c\pi}\,\dot{q}_0^r+\varkappa_r q_1^r+\lambda_r q_2^r+\mu_r q_3^r\right)\varkappa_r,\\ &\left(\frac{L}{c\pi}\right)^2\ddot{q}_2^r+(\varkappa_r^2+\lambda_r^2+\mu_r^2)\,q_2^r\\ &=(1+\varepsilon)\left(-\frac{L}{c\pi}\,\dot{q}_0^r+\varkappa_r q_1^r+\lambda_r q_2^r+\mu_r q_3^r\right)\lambda_r,\\ &\left(\frac{L}{c\pi}\right)^2\ddot{q}_3^r+(\varkappa_r^2+\lambda_r^2+\mu_r^2)\,q_3^r\\ &=(1+\varepsilon)\left(-\frac{L}{c\pi}\,\dot{q}_0^r+\varkappa_r q_1^r+\lambda_r q_2^r+\mu_r q_3^r\right)\mu_r,\\ &(1-\delta)\left[\left(\frac{L}{c\pi}\right)^2\ddot{q}_0^r+(\varkappa_r^2+\lambda_r^2+\mu_r^2)\,q_0^r\right]\\ &=-(1+\varepsilon)\left(-\frac{L}{c\pi}\,\ddot{q}_0^r+\varkappa_r\dot{q}_1^r+\lambda_r\dot{q}_2^r+\mu_r\dot{q}_3^r\right).\end{aligned}\right\}\tag{87}$$

Für jeden Wert von r (d. h. für jedes Wertsystem $\varkappa_r$, λ_r, μ_r) beschreiben die Gleichungen (87) die Bewegungen von vier gekoppelten Oszillatoren. Die klassische Lösung eines solchen Problems wird gefunden durch den Ansatz $q_0^r = b_0\cos 2\pi\nu_r t$; $q_1^r = b_1\sin 2\pi\nu_r t$; $q_2^r = b_2\sin 2\pi\nu_r t$;

$q_3^r = b_3 \sin 2\pi \nu_r t$. Gleichung (87) geht dann über in ein System linearer Gleichungen mit der Determinante $\left(\frac{2L}{c}\nu_r = \nu_r', X_r = \varkappa_r^2 + \lambda_r^2 + \mu_r^2 - \nu_r'^2\right)$:

$$\begin{vmatrix} \frac{X_r}{1+\varepsilon} - \varkappa_r^2, & -\varkappa_r\lambda_r, & -\varkappa_r\mu_r, & -\varkappa_r\nu_r', \\ -\lambda_r\varkappa_r, & \frac{X_r}{1+\varepsilon} - \lambda_r^2, & -\lambda_r\mu_r, & -\lambda_r\nu_r', \\ -\mu_r\varkappa_r, & -\mu_r\lambda_r, & \frac{X_r}{1+\varepsilon} - \mu_r^2, & -\mu_r\nu_r', \\ +\nu_r'\varkappa_r, & \nu_r'\lambda_r, & \nu_r'\mu_r, & \frac{X_r(1-\delta)}{1+\varepsilon} + \nu_r'^2. \end{vmatrix} \tag{88}$$

Durch Nullsetzen der Determinante erhält man eine dreifache Wurzel $\nu_r'^2 = \varkappa_r^2 + \lambda_r^2 + \mu_r^2$, und eine einfache Wurzel

$$\nu_r'^2 = \frac{\varepsilon - \varepsilon\delta}{\varepsilon + \delta} \cdot (\varkappa_r^2 + \lambda_r^2 + \mu_r^2).$$

Wir bezeichnen die vier Wurzeln mit $\nu_{r,1}$; $\nu_{r,2}$; $\nu_{r,3}$; $\nu_{r,0}$. Zur dreifachen Wurzel $\nu_{r,1} = \nu_{r,2} = \nu_{r,3}$ gehören drei linear unabhängige Lösungen, die der Bedingung

$$b_1\varkappa_r + b_2\lambda_r + b_3\mu_r + b_0\nu_{r,1}' = 0 \tag{89}$$

genügen. Zu $\nu_{r,0}$ gehört (unnormiert) die Lösung

$$b_1 = \varkappa_r, \quad b_2 = \lambda_r, \quad b_3 = \mu_r, \quad b_0 = -\frac{\nu_{r,0}}{1-\delta}. \tag{90}$$

Im Grenzfall $\delta = 0$ wird auch noch $\nu_{r,0} = \nu_{r,1}$ und die vierte Schwingung ist nicht mehr linear unabhängig von den ersten drei. Es existieren dann also nur noch drei eigentliche periodische linear unabhängige Lösungen von (87). Die vierte linear unabhängige Lösung von (87) ist dann unperiodisch und kann durch einen Grenzübergang $\delta \to 0$ in folgender Weise gewonnen werden. Für $\delta \neq 0$ kombinieren wir die beiden Lösungen

$$\begin{aligned} q_1^r &= \varkappa_r \sin 2\pi\nu_{r,1}t; & q_1^r &= \varkappa_r \sin 2\pi\nu_{r,0}t; \\ q_2^r &= \lambda_r \sin 2\pi\nu_{r,1}t; & q_2^r &= \lambda_r \sin 2\pi\nu_{r,0}t; \\ q_3^r &= \mu_r \sin 2\pi\nu_{r,1}t; & q_3^r &= \mu_r \sin 2\pi\nu_{r,0}t; \\ q_0^r &= -\nu_{r,1}'\cos 2\pi\nu_{r,1}t, & q_0^r &= -\frac{\nu_{r,0}'}{1-\delta}\cos 2\pi\nu_{r,0}t \end{aligned}$$

durch Subtraktion zu einer Schwebung

$$\left.\begin{aligned} q_1^r &= 2\,\varkappa_r \cos 2\pi \frac{\nu_{r,1}+\nu_{r,0}}{2} t \sin 2\pi \frac{\nu_{r,1}-\nu_{r,0}}{2} t, \\ q_2^r &= 2\,\lambda_r \cos 2\pi \frac{\nu_{r,1}+\nu_{r,0}}{2} t \sin 2\pi \frac{\nu_{r,1}-\nu_{r,0}}{2} t, \\ q_3^r &= 2\,\mu_r \cos 2\pi \frac{\nu_{r,1}+\nu_{r,0}}{2} t \sin 2\pi \frac{\nu_{r,1}-\nu_{r,0}}{2} t, \\ q_0^r &= 2\,\nu'_{r,1} \sin 2\pi \frac{\nu_{r,1}+\nu_{r,0}}{2} t \sin 2\pi \frac{\nu_{r,1}-\nu_{r,0}}{2} t \\ &\quad -\left(\nu'_{r,1} - \frac{\nu'_{r,0}}{1-\delta}\right) \cos 2\pi \nu_{r,0} t. \end{aligned}\right\} \tag{91}$$

Im Limes $\delta \to 0$ wird $\nu_{r,0} = \nu_{r,1}\left(1 - \frac{\delta}{2} - \frac{\delta}{2\varepsilon}\right)$; multipliziert man die Werte der q mit ε/δ und geht zu $\delta = 0$ über, so erhält man

$$\left.\begin{aligned} q_1^r &= 2\pi(1+\varepsilon)\nu_r t \cdot \varkappa_r \cos 2\pi \nu_r t, \\ q_2^r &= 2\pi(1+\varepsilon)\nu_r t \cdot \lambda_r \cos 2\pi \nu_r t, \\ q_3^r &= 2\pi(1+\varepsilon)\nu_r t \cdot \mu_r \cos 2\pi \nu_r t, \\ q_0^r &= 2\pi(1+\varepsilon)\nu_r t \cdot \nu'_r \sin 2\pi \nu_r t - (1-\varepsilon)\nu'_r \cos 2\pi \nu_r t. \end{aligned}\right\} \tag{92}$$

Für $\delta = 0$ existieren also unperiodische Lösungen von (87). Bildet man die zugehörigen Partialschwingungen der Feldstärken, so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} q_1^r \lambda_r - q_2^r \varkappa_r &= 0, \ldots, \\ q_0^r \varkappa_r + \frac{L}{c\pi} \dot{q}_1^r &= 2\varepsilon \nu'_r \varkappa_r \cdot \cos 2\pi \nu_r t, \ldots \end{aligned}\right\} \tag{93}$$

Zu den unperiodischen Veränderungen der Potentiale gehören also doch periodische Schwingungen der Feldstärken, die überdies mit $\varepsilon \to 0$ verschwinden. Diesen hier betrachteten aperiodischen Lösungen ist auch die einfache Form der V.-R. (61′) zu danken, sie garantieren die Vertauschbarkeit von Φ_0 und Φ_k. Der Übergang $\varepsilon \to 0$ ist jedoch in allen physikalischen Fragestellungen ohne Schwierigkeiten vollziehbar, weil für die Feldstärken keine unperiodischen Lösungen der Art (92) existieren.

Trotzdem wäre es unbequem, mit diesen unperiodischen Ausgangslösungen zu rechnen; wir haben deshalb in der Funktion $\overline{H_0^s}$ die δ-Glieder zugefügt. Die Einführung der δ-Glieder hat also einen ähnlichen Sinn wie die Einführung des Hohlraumes: es soll ein diskretes Eigenwertspektrum erzwungen werden. Hohlraum und δ-Glieder zerstören allerdings die Invarianz der Gleichungen gegenüber räumlichen und zeitlichen Transformationen. Im Endresultat gehen wir jedoch zum Limes eines unendlich großen Hohlraumes und zum Limes $\delta = 0$ über, dann ist die Invarianz wieder hergestellt.

Der Übergang zur quantentheoretischen Lösung von Gleichung (86) geschieht in der Weise, daß man an Stelle der p^r, q^r die Impulse und Koordinaten der Hauptschwingungen P^r, Q^r (zu jedem r gibt es deren vier) einführt, und zwar ergibt die elementare Rechnung als mögliches Schema:

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{\sqrt{4cL}}\,q_1^r &= \frac{\lambda_r}{\sqrt{\nu'_{r,1}(\lambda_r^2+\varkappa_r^2)}}\,Q_1^r + \frac{\mu_r\varkappa_r}{\nu'_{r,1}\sqrt{\nu'_{r,1}(\lambda_r^2+\varkappa_r^2)}}\,Q_2^r \\
&\quad + \frac{\varkappa_r}{\sqrt{\delta\,\nu'^3_{r,1}}}\,Q_3^r + \frac{\varkappa_r\sqrt{1-\delta}}{\sqrt{\delta\,\nu'^2_{r,1}\nu'_{r,0}}}\,P_0^r, \\
\frac{1}{\sqrt{4cL}}\,q_2^r &= -\frac{\varkappa_r}{\sqrt{\nu'_{r,1}(\lambda_r^2+\varkappa_r^2)}}\,Q_1^r + \frac{\mu_r\lambda_r}{\nu'_{r,1}\sqrt{\nu'_{r,1}(\lambda_r^2+\varkappa_r^2)}}\,Q_2^r \\
&\quad + \frac{\lambda_r}{\sqrt{\delta\,\nu'^3_{r,1}}}\,Q_3^r + \frac{\lambda_r\sqrt{1-\delta}}{\sqrt{\delta\,\nu'^2_{r,1}\nu'_{r,0}}}\,P_0^r, \\
\frac{1}{\sqrt{4cL}}\,q_3^r &= -\frac{\sqrt{\lambda_r^2+\varkappa_r^2}}{\nu'_{r,1}\sqrt{\nu'_{r,1}}}\,Q_2^r + \frac{\mu_r}{\sqrt{\delta\,\nu'^3_{r,1}}}\,Q_3^r + \frac{\mu_r\sqrt{1-\delta}}{\sqrt{\delta\,\nu'^2_{r,1}\nu'_{r,0}}}\,P_0^r, \\
\frac{1}{\sqrt{4cL}}\,q_0^r &= -\frac{\nu'_{r,1}}{\sqrt{\delta\,\nu'^3_{r,1}}}\,P_3^r - \frac{\nu'_{r,0}}{\sqrt{(1-\delta)\,\delta\,\nu'_{r,0}\nu'^2_{r,1}}}\,Q_0^r, \\
\sqrt{4cL}\,p_1^r &= \lambda_r\sqrt{\frac{\nu'_{r,1}}{\lambda_r^2+\varkappa_r^2}}\,P_1^r + \frac{\mu_r\varkappa_r}{\sqrt{\nu'_{r,1}(\lambda_r^2+\varkappa_r^2)}}\,P_2^r - \varkappa_r\sqrt{\frac{\delta\,\nu'_{r,0}}{(1-\delta)\,\nu'^2_{r,1}}}\,Q_0^r, \\
\sqrt{4cL}\,p_2^r &= -\varkappa_r\sqrt{\frac{\nu'_{r,1}}{\lambda_r^2+\varkappa_r^2}}\,P_1^r + \frac{\mu_r\lambda_r}{\sqrt{\nu'_{r,1}(\lambda_r^2+\varkappa_r^2)}}\,P_2^r - \lambda_r\sqrt{\frac{\delta\,\nu'_{r,0}}{(1-\delta)\,\nu'^2_{r,1}}}\,Q_0^r, \\
\sqrt{4cL}\,p_3^r &= -\frac{\sqrt{\lambda_r^2+\varkappa_r^2}}{\sqrt{\nu'_{r,1}}}\,P_2^r - \mu_r\sqrt{\frac{\delta\,\nu'_{r,0}}{(1-\delta)\,\nu'^2_{r,1}}}\,Q_0^r, \\
\sqrt{4cL}\,p_0^r &= \sqrt{\delta\,\nu'_{r,1}}\,Q_3^r.
\end{aligned}
\tag{94}
$$

Hierbei gilt

$$P_i^r = \frac{1}{2\pi\nu_{r,i}}\,\dot{Q}_i^r, \quad P_0^r = -\frac{1}{2\pi\nu_{r,0}}\,\dot{Q}_0^r,$$

ferner die V.-R.

$$[P_i^r,\ Q_k^s]_- = \delta_{ik}\delta_{rs}\frac{h}{2\pi i};\quad [P_i^r,\ P_k^s]_- = 0;\quad [Q_i^r,\ Q_k^s] = 0.$$
$$(i = 1,2,3,0;\quad k = 1,2,3,0).$$

Die Gleichung $P_0^r = -\frac{1}{2\pi\nu_{r,0}}\,\dot{Q}_0^r$ zeigt, daß die Hamiltonsche Funktion $(p_0^r)^2$ und $(Q_0^r)^2$ mit negativem Vorzeichen enthält

$$
\begin{aligned}
H_0 &= 2\pi\nu_{r,1}\tfrac{1}{2}[(P_1^r)^2+(Q_1^r)^2] + 2\pi\nu_{r,2}\tfrac{1}{2}[(P_2^r)^2+(Q_2^r)^2] \\
&\quad + 2\pi\nu_{r,3}\tfrac{1}{2}[(P_3^r)^2+(Q_3^r)^2] - 2\pi\nu_{r,0}\tfrac{1}{2}[(P_0^r)^2+(Q_0^r)^2].
\end{aligned}
\tag{95}
$$

Um nicht gezwungen zu sein, im folgenden die Hauptschwingung mit Index 0 stets gesondert aufzuschreiben, führen wir ein:

$$\nu_{r,4} = -\nu_{r,0},$$

ferner

$$P^{r,4} = -Q_0^r, \quad Q^{r,4} = P_0^r. \tag{96}$$

Wir numerieren hiernach die Hauptschwingungen mit einem Index λ, der von 1 bis 4 läuft

$$Q^{r\lambda} \ (Q_1^r, \ Q_2^r, \ Q_3^r, \ P_0^r),$$
$$P^{r\lambda} \ (P_1^r, \ P_2^r, \ P_3^r, \ -Q_0^r).$$

Mit Hilfe von (94) und (84) können die Potentiale jetzt in der zu (81) analogen Form

$$\left.\begin{aligned} \Phi_i &= Q^{r\lambda} v_i^{r\lambda}; \qquad \Phi_0 = P^{r\lambda} v_0^{r\lambda}, \\ \Pi_i &= \frac{1}{4cL} P^{r\lambda} w_i^{r\lambda}; \ \Pi_0 = \frac{1}{4cL} Q^{r\lambda} w_0^{r\lambda} \end{aligned}\right\} \tag{97}$$

geschrieben werden; die $v_i^{r\lambda}$ und $w_i^{r\lambda}$ bedeuten das Orthogonalsystem der Eigenfunktionen des Hohlraums.

An Stelle der Koeffizienten a, a^* von Gleichung (81) und P, Q von Gleichung (97) führt man jetzt, wie dies zum erstenmal von Dirac in der Theorie der Strahlung angewendet wurde, die Anzahl der Korpuskeln im entsprechenden Quantenzustand als Variable ein. Die Anzahl der Elektronen im Zustand s sei N_s, die Anzahl der Lichtquanten im Zustand r sei M_r. Die kanonisch konjugierten Winkel heißen Θ_s bzw. χ_r.

Dann soll also gelten†:

Bose-Einstein-Statistik:

$$a_s = e^{-\frac{2\pi i}{h}\Theta_s} N_s^{1/2}; \ a_s^* = N_s^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_s},$$

Ausschließungsprinzip:

$$a_s = \mathcal{V}_s e^{-\frac{2\pi i}{h}\Theta_s} N_s^{1/2}; \ a_s^* = N_s^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_s} \mathcal{V}_s,$$

Strahlung:

$$\left.\begin{aligned} P^{r\lambda} &= \sqrt{\frac{h}{4\pi}} \left(M_{r,\lambda}^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h}\chi_{r,\lambda}} + e^{-\frac{2\pi i}{h}\chi_{r,\lambda}} M_{r,\lambda}^{1/2} \right); \\ Q^{r\lambda} &= \frac{1}{i} \sqrt{\frac{h}{4\pi}} \left(M_{r,\lambda}^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h}\chi_{r,\lambda}} - e^{-\frac{2\pi i}{h}\chi_{r,\lambda}} . M_{r,\lambda}^{1/2} \mathcal{V}. \right. \end{aligned}\right\} \tag{98}$$

Die Größen $\mathcal{V}_s$ sind die von Jordan und Wigner eingeführten Vorzeichenfunktionen

$$\mathcal{V}_s = \prod_{t \leq s} (1 - 2N_t). \tag{99}$$

† Vgl. hierzu die mehrfach zitierte Arbeit von Jordan und Wigner.

Die Exponentialfunktionen der Phasenwinkel können als Operatoren aufgefaßt werden und haben dann folgende Eigenschaften:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Bose-Einstein-Statistik:} & \\ e^{\frac{2\pi i}{h}\omega_s} & \text{verwandelt } N_s \text{ in } N_s - 1, \\ \text{Ausschließungsprinzip:} & \\ e^{\frac{2\pi i}{h}\omega_s} & \text{„ } N_s \text{ „ } 1 - N_s, \\ \text{Strahlung:} & \\ e^{\frac{2\pi i}{h}\chi_r} & \text{„ } M_r \text{ „ } M_r - 1. \end{array}\right\} \tag{100}$$

Wir gehen jetzt zur Aufstellung der zur Hamiltonschen Funktion (79) plus (79a) gehörigen Schrödingergleichung über. Die Wahrscheinlichkeitsfunktion φ soll abhängen von den Variabeln N_s und M_r, $|\varphi|^2$ soll also die Wahrscheinlichkeit dafür angeben, daß sich N_s Elektronen im Zustand s, M_r Lichtquanten im Zustand r befinden. Man erhält die zu φ gehörige Differenzgleichung, indem man in (79) und (79a) H mit Hilfe von (81), (97), (98) durch die N, Θ und M, χ ausdrückt, dann die Winkel als Operatoren auffaßt und $(H - E)\,\varphi = 0$ setzt (E Gesamtenergie des Systems). Man wird dabei mit Vorteil von dem Umstand Gebrauch machen, daß die u_s und $v_{r\lambda}$ Lösungen der Hamiltonschen Gleichung (79) bzw. (79a) ohne Wechselwirkungsglieder sind. Die „ungestörte" Energie hat also einfach die Form

$$E = \sum_s E_s N_s + \sum_{r,\lambda} (M_{r,\lambda} + {}^1/_2)\, h\, \nu_{r,\lambda}.$$

Die Glieder ${}^1/_2 \Sigma h\nu$ bedeuten eine unendliche additive Nullpunktsenergie des Strahlungshohlraumes. Da dieser Term nur als additive Konstante in die Gesamtenergie eingeht, hat er keine physikalische Bedeutung und kann demnach weggelassen werden (vgl. S. 53). Wenn man die Wechselwirkungsglieder in H ausdrückt durch u und v, so treten folgende Integrale auf:

$$\left.\begin{aligned} c_{st}^{r\lambda} &= \int u_\varrho^{*s}\, \alpha_{\varrho\sigma}^{i}\, u_\sigma^t\, v_i^{r\lambda}\, dV, \\ d_{st}^{r\lambda} &= \int u_\varrho^{*s}\, u_\varrho^t\, v_0^{r\lambda}\, dV. \end{aligned}\right\} \tag{101}$$

Die Differenzengleichung für die Wahrscheinlichkeitsamplitude φ (N_1, $N_2 \ldots$; M_1, $M_2 \ldots$) lautet also schließlich (im folgenden werden die Summenzeichen wieder angeschrieben):

a) Im Falle der Bose-Einsteinschen Statistik für die Materie:

$$(-E+\sum_s N_s E_s+\sum_r M_{r\lambda}\,h\nu_{r\lambda})\,\varphi(N_1, N_2\ldots; M_1 M_2\ldots)$$

$$=e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}\sum_{s,t,r,\lambda}{}' N_s^{1/2}(N_t+1)^{1/2}\left[M_{r\lambda}^{1/2}(d_{st}^{r\lambda}-i\,c_{st}^{r\lambda})\,\varphi(N_1\ldots, N_s-1\ldots, N_t+1\ldots; M_1\ldots, M_{r\lambda}-1,\ldots)+(M_{r\lambda}+1)^{1/2}(d_{st}^{r\lambda}+i\,c_{st}^{r\lambda})\,\varphi(N_1\ldots, N_s-1\ldots N_t+1\ldots; M_1\ldots, M_{r\lambda}+1,\cdots)\right]$$

$$+e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}\sum_s N_s\left[M_{r\lambda}^{1/2}(d_{ss}^{r\lambda}-i\,c_{ss}^{r\lambda})\,\varphi(N_1\ldots; M_1\ldots M_{r\lambda}-1\ldots)+(M_{r\lambda}+1)^{1/2}(d_{ss}^{r\lambda}+i\,c_{ss}^{r\lambda})\,\varphi(N_1\ldots; M_1\ldots M_{r\lambda}+1\ldots)\right]. \quad (102)$$

b) Im Falle des Ausschließungsprinzips für die Materie:

$$(-E+\sum_s N_s E_s+\sum_r M_{r\lambda}\,h\nu_{r\lambda})\,\varphi(N_1, N_2\ldots; M_1, M_2\ldots)$$

$$=e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}\sum_{s,t,r,\lambda}{}' \mathcal{V}_s(N_1\ldots 1-N_s\ldots)\,\mathcal{V}_t(N_1\ldots 1-N_t\ldots)\left[M_{r,\lambda}^{1/2}(d_{st}^{r\lambda}-i\,c_{st}^{r\lambda})\,\varphi(N_1\ldots, 1-N_s, 1-N_t\ldots; M_1\ldots M_{r\lambda}-1\ldots)+(M_{r\lambda}+1)^{1/2}(d_{st}^{r\lambda}+i\,c_{st}^{r\lambda})\,\varphi(N_1\ldots 1-N_s, 1-N_t\ldots; M_1\ldots M_{r\lambda}+1\ldots)\right]$$

$$+e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}\sum_s N_s\left[M_{r\lambda}^{1/2}(d_{ss}^{r\lambda}-i\,c_{ss}^{r\lambda})\,\varphi(N_1\ldots; M_1\ldots M_{r\lambda}-1\ldots)+(M_{r\lambda}+1)^{1/2}(d_{ss}^{r\lambda}+i\,c_{ss}^{r\lambda})\,\varphi(N_1\ldots; M_1\ldots M_{r\lambda}+1\ldots)\right]. \quad (103)$$

In den Summen Σ' ist der Summand $r=s$ auszuschließen.

§ 8. Berechnung der Eigenwertstörung bis zur zweiten Ordnung in den Wechselwirkungsgliedern. Faßt man in den Gleichungen (102), (103) die Wechselwirkungsglieder als kleine Störung auf, so kann man versuchen, (102), (103) durch sukzessive Approximation zu integrieren. Im ungestörten System sollen etwa N_s^0 Elektronen im Zustand s angetroffen werden, dagegen sollen überhaupt keine Lichtquanten vorhanden sein. Durch diese Ausgangslösung schließen wir Dispersions- und Absorptionsvorgänge aus, die uns vorerst nicht interessieren. Die ungestörte Wahrscheinlichkeitsamplitude lautet:

$$\left.\begin{aligned}\varphi_0(N_1,\ldots;\ M_1\ldots) &= \delta_{N_1,\,N_1^0}\,\delta_{N_2,\,N_2^0}\ldots\delta_{M_1,\,0}\cdot\delta_{M_2,\,0}\ldots,\\ \delta_{N_1,\,N_1^0} &= \begin{cases}1 \text{ für } N_1=N_1^0,\\ 0 \quad ,\quad N_1\neq N_1^0.\end{cases}\end{aligned}\right\} \quad (104)$$

Diesen Wert von φ_0 setzen wir in die Wechselwirkungsglieder der Gleichung (102) bzw. (103) ein und finden damit die Störung erster

Näherung φ_1 der Wahrscheinlichkeitsamplitude $\varphi = \varphi_0 + \varphi_1 + \cdots$. Es ergibt sich:

a) Bose-Einsteinsche Statistik:

$$\left.\begin{aligned} &\varphi_1(N_1^0 \ldots, N_s^0 + 1 \ldots N_t^0 - 1 \ldots; 0, 0, \ldots \overset{r\lambda}{1}, 0, 0) \\ &= \frac{e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}}{E_s - E_t + h\nu_{r\lambda}} (N_s^0 + 1)^{1/2} N_t^{0\,1/2} (d_{st}^{r\lambda} - i c_{st}^{r\lambda}); \\ &\varphi_1(N_1^0 \ldots; 0, 0 \ldots \overset{r\lambda}{1}, 0, 0) \\ &= \frac{e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}}{h\nu_{r\lambda}} \sum_s N_s^0 (d_{ss}^{r\lambda} - i c_{ss}^{r\lambda}). \end{aligned}\right\} \quad (105)$$

b) Ausschließungsprinzip:

$$\left.\begin{aligned} &\varphi_1(N_1^0 \ldots 1 - N_s^0 \ldots 1 - N_t^0 \ldots; 0, 0 \ldots \overset{r\lambda}{1}, 0 \ldots) \\ &= \frac{e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}}{E_s - E_t + h\nu_{r\lambda}} \mathcal{V}_s(N_1^0 \ldots 1 - N_t^0 \ldots)\, \mathcal{V}_t(N_1^0 \ldots 1 - N_t^0 \ldots)\, N_t^0 (1 - N_s^0) \\ &\cdot (d_{st}^{r\lambda} - i c_{st}^{r\lambda}) + \frac{e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}}{E_t - E_s + h\nu_{r\lambda}} \mathcal{V}_t(N_1^0 \ldots 1 - N_s^0 \ldots)\, \mathcal{V}_s(N_1^0 \ldots 1 - N_s^0 \ldots) \\ &N_s^0 (1 - N_t^0) (d_{ts}^{r\lambda} - i c_{ts}^{r\lambda}), \\ &\varphi_1(N_1^0 \ldots; 0 \ldots \overset{r\lambda}{1}, 0 \ldots) = \frac{e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}}{h\nu_{r\lambda}} \sum_s N_s^0 (d_{ss}^{r\lambda} - i c_{ss}^{r\lambda}). \end{aligned}\right\} \quad (106)$$

An allen anderen Stellen des N_1-, N_2- ... Raumes ist $\varphi_1 = 0$. Durch Einsetzen von φ_1 aus (105) und (106) in (102) und (103) erhält man die Eigenwertstörung $E^{(2)}$ ($E = E^0 + E^{(1)} + E^{(2)} + \cdots$), wenn die Gleichung an der Stelle N_1^0, N_2^0 ...; 0 ... aufgeschrieben wird. Der zeitliche Mittelwert der Störungsglieder, also die Störungsenergie $E^{(1)}$ verschwindet.

Die Ausrechnung ergibt:

a) Bose-Einsteinsche Statistik:

$$\begin{aligned} -E^{(2)} &= \sum_{st,\,r\lambda}{}' \frac{e^2 \frac{h}{4\pi}}{E_s - E_t + h\nu_{r\lambda}} (N_s^0 + 1)\, N_t^0 (d_{st}^{r\lambda} - i c_{st}^{r\lambda})(d_{ts}^{r\lambda} + i c_{ts}^{r\lambda}) \\ &+ \sum_{st,\,r\lambda} \frac{e^2}{4\pi\nu_{r\lambda}} N_s^0 (d_{ss}^{r\lambda} - i c_{ss}^{r\lambda})\, N_t^0 (d_{tt}^{r\lambda} + i c_{tt}^{r\lambda}). \end{aligned} \quad (107)$$

b) Ausschließungsprinzip:

$$-E^{(2)} = \sum'_{st,\,r\lambda} \frac{e^2 \frac{h}{4\pi}}{E_s - E_t + h\nu_{r\lambda}} N_t^0 (1 - N_s^0) (d_{st}^{r\lambda} - i c_{st}^{r\lambda}) (d_{ts}^{r\lambda} + i c_{ts}^{r\lambda})$$

$$+ \sum_{st,\,r\lambda} \frac{e^2}{4\pi\nu_{r\lambda}} N_s^0 (d_{ss}^{r\lambda} - i c_{ss}^{r\lambda}) N_t^0 (d_{tt}^{r\lambda} + i c_{tt}^{r\lambda}). \tag{108}$$

In den Formeln (105) bis (108) können auf der rechten Seite eventuell kleine Nenner der Form $E_s - E_t + h\nu_{r\lambda}$ auftreten, die die Konvergenz des Verfahrens stören; ihre physikalische Bedeutung ist folgende: Damit $E_s - E_t + h\nu_{r\lambda}$ klein ist, muß $E_t - E_s \sim h\nu_{r\lambda}$ sein, d. h. das ungestörte System ist eines Sprunges von Zustand t nach Zustand s unter Aussendung eines Lichtquants $h\nu_{r\lambda}$ fähig. Die weitere Diskussion der kleinen Nenner würde also genau so verlaufen wie in der Diracschen Theorie der Ausstrahlung; da wir uns hier mehr für die Eigenwertstörung interessieren, wollen wir annehmen, daß die betreffenden Glieder das Resultat nicht wesentlich beeinflussen; dies ist z. B. der Fall für den Normalzustand eines Atoms, von dem aus keine Emission möglich ist. Aber selbst in den angeregten Zuständen hat es sehr wohl einen Sinn, die Wechselwirkung der Elektronen zu berücksichtigen, dagegen die Strahlungskräfte zu vernachlässigen; da wir auf die Berechnung der Wechselwirkung abzielen, so werden wir also das Auftreten kleiner Nenner nicht weiter beachten.

Im folgenden soll der Beweis geführt werden, daß die nach (107), (108) berechnete Eigenwertstörung in einer gewissen Näherung identisch ist mit derjenigen Eigenwertstörung zweiter Ordnung, die man erhält, wenn man in gewöhnlicher Weise elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Elektronen ansetzt und die Schrödingersche Gleichung im Konfigurationsraum löst. Zu diesem Ende bemerken wir, daß die Größen $c_{st}^{r\lambda}$ mit den Strömen und daher mit den magnetischen Wechselwirkungen der Elektronen zu tun haben, während die Größen $d_{st}^{r\lambda}$ sich auf die elektrische Wechselwirkung beziehen. Da die magnetischen Wechselwirkungen von gleicher Größenordnung sind, wie die relativistischen Effekte, die sich im Konfigurationsraum doch nicht behandeln lassen, so werden wir für unseren Beweis die $c_{st}^{r\lambda}$-Glieder vernachlässigen. Es bleibt die Berechnung der Summen vom Typus

$$\sum_{r\lambda} \frac{1}{E_s - E_t + h\nu_{r\lambda}} d_{st}^{r\lambda} d_{ts}^{r\lambda}. \tag{109}$$

Die Integrale $d_{st}^{r\lambda}$ $(r \neq t)$ werden merklich groß erst für $\nu_{r\lambda}$, für welche die Wellenlänge des Lichtes vergleichbar ist mit den Atomdimensionen, also für sehr große $\nu_{r\lambda}$. Da ferner die Anzahl der Eigenschwingungen mit wachsendem ν sehr rasch wächst, so werden wir vermuten, daß der Hauptbeitrag zur Summe von sehr großen ν-Werten stammt. Es scheint daher berechtigt, in erster Näherung an Stelle von (111) die Summe

$$\sum_{r,\lambda} \frac{1}{h\nu_{r\lambda}} d_{st}^{r\lambda} d_{ts}^{r\lambda} \tag{110}$$

zu betrachten. Der Fehler ist, wie eine Abschätzung zeigt, nicht größer als der durch Vernachlässigung der $c_{st}^{r\lambda}$ begangene Fehler. Die Summe (110) ist leicht auszuwerten; man findet etwas allgemeiner

$$\sum_{r,\lambda} \frac{1}{h\nu_{r\lambda}} d_{st}^{r\lambda} d_{nm}^{r\lambda} = \sum_{r\lambda} \int dV dV' \left(u_\varrho^{*s} u_\varrho^t v_0^{r\lambda}\right)_P \cdot \left(u_\sigma^{*n} u_\sigma^m v_0^{r\lambda}\right)_{P'} \cdot \frac{1}{h\nu_{r\lambda}} \tag{111}$$

(P und P' sollen hier als Index für den Punkt in dem betreffenden Volumen stehen).

Hierin tritt die Summe

$$\sum_{r\lambda} \frac{v_0^{r\lambda}(P)\, v_0^{r\lambda}(P')}{\nu_{r\lambda}} = G(P, P')$$

auf. Zur Ausrechnung bilde man $\Delta_P G(P, P')$. Es ergibt sich aus (94) und (84)

$$\Delta_P G(P, P') = \sum_{r,\lambda} \frac{\Delta v_0^{r\lambda}(P) \cdot v_0^{r\lambda}(P')}{\nu_{r\lambda}} = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \sum_{r,\lambda} \frac{-(\nu'_{r,1})^2 v_0^{r\lambda}(P) v_0^{r\lambda}(P')}{\nu_{r\lambda}}$$

$$= \left(\frac{\pi}{L}\right)^3 \cdot \frac{8}{L^3} 4cL \left[-\frac{1}{\delta} + \frac{1}{(1-\delta)\delta}\right] \frac{2L}{c} \sum_r \sin\frac{\pi}{L}\varkappa_r x_P \sin\frac{\pi}{L}\lambda_r y_P \sin\frac{\pi}{L}\mu_r z_P$$

$$\cdot \sin\frac{\pi}{L}\varkappa_r x_{P'} \cdot \sin\frac{\pi}{L}\lambda_r y_{P'} \cdot \sin\frac{\pi}{L}\mu_r z_{P'} = \frac{8\pi^2}{1-\delta} \cdot \delta(P - P'). \tag{112}$$

$\delta(P - P')$ bedeutet die Diracsche δ-Funktion der Punkte P und P'. Die Lösung der Differentialgleichung (112) für $G(P, P')$ heißt, wenn der Hohlraum hinreichend groß ist,

$$G(P, P') = -\frac{2\pi}{1-\delta} \frac{1}{r_{PP'}}. \tag{113}$$

Hieraus folgt im Limes $\delta = 0$:

$$-\sum_{r\lambda} \frac{1}{2\pi\nu_{r\lambda}} d_{st}^{r\lambda} d_{nm}^{r\lambda} = A_{st,nm}$$

$$= \int dV dV' \frac{u_\varrho^{*s}(P) u_\varrho^t(P) u_\sigma^{*n}(P') u_\sigma^m(P')}{r_{PP'}}. \tag{114}$$

Die Integrale $A_{st,nm}$ sind also die bekannten Austauschintegrale, die in der Störungstheorie auftreten, wenn man das Mehrkörperproblem in gewöhnlicher Weise nach der Quantenmechanik behandelt. Für die Störungsenergie $E^{(2)}$ ergibt sich also schließlich bis auf Glieder der Ordnung δ:

a) Bose-Einstein-Statistik:

$$E^{(2)} = \frac{e^2}{2}\Big[\sum_{st}{}' (N_s^0 + 1)\, N_t^0\, A_{st,ts} + \sum_{st} N_s^0\, N_t^0\, A_{ss,tt}\Big];$$

b) Ausschließungsprinzip:

$$E^{(2)} = \frac{e^2}{2}\Big[\sum_{st}{}' N_t^0\,(1 - N_s^0)\, A_{st,ts} + \sum_{st} N_s^0\, N_t^0\, A_{ss,tt}\Big].$$

Die hier auftretenden Terme enthalten noch unendliche Summen der Form

$$\sum_s A_{st,ts} = S_t.$$

Aus (114) folgt

$$S_t = \sum_s A_{st,ts} = \int \sum_s \frac{u_\varrho^{*s}(P)\, u_\varrho^t(P)\, u_\sigma^{*t}(P')\, u_\sigma^s(P')}{r_{PP'}}\, dV\, dV'$$

$$= \int \frac{u_\varrho^t(P)\, u_\sigma^{*t}(P')\, \delta(P - P')\, \delta_{\varrho\sigma}}{r_{PP'}}\, dV\, dV' = \int \frac{(u_\varrho^{*t}\, u_\varrho^t)_P}{r_{PP}}\, dV$$

$$= \frac{1}{r_{PP}} \int u_\varrho^{*t}\, u_\varrho^t\, dV = \frac{1}{r_{PP}}. \tag{115}$$

Die Größe S_t entspricht also der von Jordan und Klein diskutierten Wechselwirkung eines Teilchens mit sich selbst und wird unendlich groß. S_t hängt nicht vom Zustand t ab, d. h. die Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst ist in jedem Zustand die gleiche. Daher bedeuten die Glieder S_t ebenso wie die Nullpunktsenergie der Strahlung eine allerdings unendliche additive Konstante zur Gesamtenergie. In der hier durchgeführten Theorie kommen keine Prozesse vor, bei denen die Elektronenzahl sich ändert. Also stören die additiven Zusatzglieder nicht, da man sich nur für Energiedifferenzen interessiert; wir ziehen die Wechselwirkungen der Elektronen mit sich selbst daher von $E^{(2)}$ ab und erhalten:

a) Bose-Einstein-Statistik:

$$E^{(2)} = e^2 \sum_{s>t} N_s^0\, N_t^0\, (A_{st,ts} + A_{ss,tt})$$

$$+ e^2 \sum_s \frac{N_s^0\,(N_s^0 - 1)}{2}\, A_{ss,ss} + \text{const}; \tag{116}$$

b) Ausschließungsprinzip:

$$E^{(2)} = e^2 \sum_{s>t} N_s^0 N_t^0 (-A_{st,ts} + A_{ss,tt}) + e^2 \sum_s \frac{N_s^0 (N_s^0 - 1)}{2} A_{ss,ss} + \text{const.} \quad (117)$$

Dies sind genau die Formeln, die die gewöhnliche Quantenmechanik liefert, wenn man die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen in erster Näherung berücksichtigt. Die hier versuchte Theorie führt zu diesen Formeln natürlich nur unter gewissen Vernachlässigungen, die noch kurz diskutiert werden sollen.

Die magnetischen Glieder $c_{st} d_{ts}$ und $c_{st} c_{ts}$ sind weggelassen worden. Da die zu (110) analoge Summe

$$\sum_{r,\lambda} \frac{1}{h \nu_{r\lambda}} c_{st} d_{nm}$$

verschwindet, wie die Ausrechnung zeigt, so spielen für die magnetischen Wechselwirkungen in erster Linie die Glieder $c_{st} c_{ts}$ eine Rolle, die zu Austauschtermen der Form

$$\int \frac{u_\varrho^{*s}(P)\, \alpha_{\varrho\sigma}^l\, u_\sigma^l(P) \cdot u_u^{*t}(P')\, \alpha_{uv}^i\, u_v^s(P')}{r_{PP'}} d\,V\, d\,V'$$

Anlaß geben. Ihr Betrag ist klein von der Ordnung $(v/c)^2$ relativ zu den Werten $E^{(2)}$. Außerdem enthält die exakte Formel (107) bzw. (108) noch Zusatzglieder der Art $\sum \frac{E_s - E_t}{(E_s - E_t + h\nu_r) h\nu_r} d_{st} d_{ts}$, die beim Übergang von (109) zu (110) vernachlässigt werden und die von der Retardierung der Potentiale herrühren. Schließlich gibt $E^{(2)}$ noch nicht den exakten Eigenwert, vielmehr müßten $E^{(3)}$, $E^{(4)}$ usw. in E mitberücksichtigt werden. In vielen Fällen wird $E^{(3)}$ größer sein als die bisher vernachlässigten Glieder. Die Ausrechnung von $E^{(3)}$ und der Vergleich des Wertes mit dem entsprechenden Störungsglied der Behandlung im Konfigurationsraum würden jedoch zu äußerst mühsamen Rechnungen führen. Sehr erwünscht wäre eine andere Methode zur Integration der Grundgleichungen der Theorie, bei der die Wechselwirkung der Elektronen nicht als klein vorausgesetzt werden muß und nach Potenzen von $1/c$ entwickelt wird. Auch wäre es noch nötig, die Rolle der Selbstenergie der Elektronen in den Termen von der Ordnung $(v/c)^2$ genauer zu untersuchen.

§ 9. Über die gemäß der Theorie beim Durchgang von Elektronen durch Potentialschwellen zu erwartende Licht-

emission. Die Rechnungen des vorigen Abschnitts sollten zeigen, daß die hier versuchte Theorie die Resultate der bisherigen Theorien als Spezialfälle enthält. Dieser Beweis ließe sich auch leicht führen für Strahlungsphänomene, in denen Gleichung (102), (103) im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen führt wie die Diracsche Theorie der Strahlung. Auch in der Frage nach der Schärfe der Energiedefinition in den stationären Zuständen ergibt sich nichts Neues.

Dagegen mögen hier noch einige Experimente diskutiert werden, die vom Standpunkt der bisherigen Theorie noch nicht behandelt worden sind*. Um ein bestimmtes Beispiel zu nennen: Ein Heliumatom im Normalzustand stehe unter der Wirkung eines starken elektrischen Feldes; dieses Feld kann das Heliumatom mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ionisieren; in ähnlicher Weise besteht bekanntlich für ein α-Teilchen in der Gamow-Gurney-Condonschen Theorie des Geiger-Nutallschen Gesetzes eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß es nach Überschreiten einer Potentialschwelle den Kern verläßt. Ein solcher Übergang findet nach der Quantenmechanik in der Weise statt, daß das Elektron sein Atom mit einer wohlbestimmten Energie verläßt, die gegeben ist durch die Differenz der ursprünglich vorhandenen Energie des Heliumnormalzustandes und der zurückbleibenden Energie des positiven Heliumions. Berücksichtigt man jedoch die Wechselwirkung von Materie und Strahlung in der hier vorgeschlagenen Weise, so besteht auch eine gewisse Wahrscheinlichkeit für die Aussendung von Elektronen erheblich geringerer Energiewerte, wobei der Energiesatz durch die gleichzeitige Aussendung eines entsprechenden Lichtquants aufrechterhalten wird. Die Unschärfe der Energie der ausgesandten Elektronen hat hier nichts zu tun mit der Lebensdauer der betreffenden Zustände, denn der Effekt tritt ganz unabhängig von der Ionisierungswahrscheinlichkeit ein. Die Theorie läßt ferner ganz ähnliche Verhältnisse (mutatis mutandis) bei den Augerschen Sprüngen erwarten.

Für die mathematische Behandlung kann man die genannten Effekte unter dem Titel „Übergänge nach Zuständen gleicher Energie" zusammenfassen. Wir nehmen also an, im ungestörten System gäbe es einen dis-

* Wenn man, wie dies im folgenden geschehen ist, sich auf die erste Näherung beschränkt, so erhält man Resultate, die sich auch aus der Diracschen Strahlungstheorie herleiten lassen. Dies ist jedoch in höheren Näherungen nicht mehr richtig, da dann eine einheitliche Behandlung der Wechselwirkungs- und der Strahlungskräfte erforderlich wird, die in der Diracschen Strahlungstheorie noch nicht enthalten ist.

kreten strahlungslosen Zustand des Atoms (Normalzustand oder metastabile Zustände) und in der Umgebung desselben Energiewertes noch ein Kontinuum von Translationszuständen, welches durch Quantelung im Hohlraum in eine Reihe diskreter, sehr nahe beieinander liegender Terme aufgelöst wird. Behandelt man dieses Problem zunächst nach der gewöhnlichen Quantenmechanik, so gehört zum diskreten Ausgangszustand des Atoms eine bestimmte Eigenfunktion φ^a der Elektronenkoordinaten. Zu den einzelnen Translationszuständen gehören Eigenfunktionen φ^t, die in hinreichender Näherung dargestellt werden durch ein Produkt aus der Eigenfunktion des Ions und der Translationseigenfunktion (ebene Welle) eines einzelnen Elektrons. Bezeichnet man die kinetische Energie des Elektrons mit E_t, so beträgt der mittlere Abstand ΔE_t zwischen zwei benachbarten Translationszuständen der Energie E_t

$$\Delta E_t = \frac{h^3}{16\pi (2m)^{3/2} L^3 E_t^{1/2}} \tag{118}$$

(L = Kantenlänge des Hohlraums).

Die Übergangswahrscheinlichkeit für den betrachteten Prozeß: Übergang eines Elektrons aus dem Atomverband in die energetisch entsprechenden Translationszustände, ist dann nach Dirac* gegeben durch

$$|\Phi^0_{at}|^2 \frac{4\pi^2}{h \Delta E_t} = |\Phi^0_{at}|^2 \frac{64\pi^3}{h^4} (2m)^{3/2} L^3 E_t^{1/2}. \tag{119}$$

Hierin bedeutet Φ^0_{at} das Matrixelement des Störungspotentials, welches zum betrachteten Übergang gehört. Es ist also

$$\Phi^0_{at} = -e \int \varphi^{*a} \Phi^0 \varphi^t \, d\Omega. \tag{120}$$

$d\Omega$ bedeutet das Volumenelement im Konfigurationsraum. Als Störungspotential geht hier im Falle der Gamowschen Übergänge im wesentlichen die Potentialschwelle selbst ein, die Kleinheit von Φ^0_{at} rührt dann davon her, daß das Produkt $\varphi^{*a} \varphi^t$ überall klein ist. (Die Eigenfunktionen der Translation und die des Atoms nehmen in der Schwelle exponentiell ab.) Im Falle des Photoeffekts bedeutet Φ^0 das Potential einer störenden äußeren Lichtwelle**, bei den Augerprozessen die Coulombsche Wechselwirkung der Elektronen. Da die Eigenfunktion φ^t in den Koordinaten eines Elektrons auf den ganzen Hohlraum normiert ist, so sieht man leicht, daß Φ^0_{at} als Funktion von L sich wie $L^{3/2}$ verhält. Die Übergangswahrscheinlichkeit (119) ist also von L unabhängig, wie es sein muß.

---

* Proc. Roy. Soc. **114**, 243, 1927, siehe insbes. S. 264, Gleichung (32).

** Vgl. hierzu G. Wentzel, Phys. ZS. **29**, 321, 1928.

Besonders einfach wird die Gleichung (120) dann, wenn die Wechselwirkung der Elektronen allgemein als klein angesehen wird. Man hat dann in gröbster Näherung im Falle des Ausschließungsprinzips

$$\Phi^0_{at} = -e\int dV\, u^{a*}\, \Phi^0 u^t,$$

wobei u^a die Eigenfunktion desjenigen Zustandes bedeutet, aus dem das Elektron durch den Übergang entfernt wird; u^t ist die Translationseigenfunktion, das Integral ist nur noch über einen dreidimensionalen Raum, nämlich die Koordinaten eines Elektrons zu erstrecken.

Behandelt man das gleiche Problem nach den in dieser Arbeit beschriebenen Methoden, so tritt zunächst an Stelle des störenden Potentials V ein Störungsglied der Form $-e\,\Phi^0\,\psi^*\,\psi$ in der Hamiltonschen Funktion. Drückt man ψ^*_ϱ und ψ_ϱ wieder durch N_s und Θ_s aus, so folgt nach (98) im Falle des Ausschließungsprinzips

$$\begin{aligned} H_1 &= -e\,\Phi^0\,\psi^*_\varrho\,\psi_\varrho \\ &= N_s(1-N_t)\,\mathcal{V}_s(N_1 \ldots 1-N_s \ldots)\,\mathcal{V}_t(N_1 \ldots 1-N_s \ldots)\, e^{\frac{2\pi i}{h}(\omega_s-\omega_t)}\, a_{st} \ldots . \end{aligned} \tag{121}$$

wobei

$$a_{st} = -e\int \Phi^0 u^{*s}_\varrho\, u^t_\varrho\, dV. \tag{121a}$$

Wir können wieder die Diracsche Gleichung für die Übergangswahrscheinlichkeiten (119) direkt übernehmen, wenn jetzt für Φ^0_{at} gilt

$$\Phi^0_{at} = \sum_{N_1, N_2 \ldots M_1, M_2} \varphi^{*a}(N_1 \ldots M_1 \ldots)\, H_1\, \varphi^t, \tag{122}$$

φ^a bzw. φ^t bedeuten hier die Wahrscheinlichkeitsamplituden im $N_1 \ldots M_1 \ldots$-Raum für Anfangs- und Endzustand. Fragt man zunächst nach den Übergängen ohne Lichtquantenemission, so ist

$$\left.\begin{aligned} \varphi^a &= \delta_{N_1, N_1^0} \cdot \delta_{N_2, N_2^0} \ldots \delta_{N_a, 1} \ldots \delta_{N_t, 0} \ldots \delta_{M_1, 0} \ldots \\ &\quad + \text{Glieder höherer Ordnung}, \\ \varphi^t &= \delta_{N_1, N_1^0} \ldots \delta_{N_a, 0} \ldots \delta_{N_t, 1} \ldots \delta_{M_1, 0} \ldots \\ &\quad + \text{Glieder höherer Ordnung}. \end{aligned}\right\} \tag{123}$$

In (122) ist H_1 als Operator aufzufassen [vgl. (100)], und man erhält in nullter Näherung

$$\Phi^0_{at} = a_{at} = -e\int dV\, \Phi^0\, u^{*a}_\varrho\, u^t_\varrho \tag{124}$$

in Übereinstimmung mit dem früheren Resultat.

Doch kommen nun auch Übergänge mit Lichtquantenemission ($h\nu_{r\lambda}$) vor. Die Eigenfunktion für den Zustand a bleibt wie bisher, nur muß φ^a bis zu den Gliedern erster Ordnung ausgerechnet werden, die in Gleichung (106) angegeben sind. Für den Endzustand t heißt die Eigenfunktion nullter Näherung dagegen jetzt

$$\varphi^t_0 = \delta_{N_1, N_1^0} \ldots \delta_{N_a, 0} \ldots \delta_{N_t, 1} \ldots \delta_{M_1, 0} \ldots \delta_{M_{r\lambda}, 1} \ldots$$

Die Störungsglieder erster Näherung in φ^t sind analog zu (106) gegeben durch:

$$\left.\begin{aligned}
&(N_t^0 = 0, \quad N_a^0 = 1),\\
&\varphi_1(N_t^0 \dots 1 - N_a^0 \dots 1 - N_s^0 \dots N_t^0 \dots 0, \dots 1^2 \dots)\\
&= \frac{e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}}{E_s - E_t - h\nu_{r\lambda}} \mathcal{V}_s(N_1^0 \dots N_t^0 \dots)\, \mathcal{V}_t(N_1^0 \dots N_t^0 \dots)\\
&\quad \cdot (1 - N_s^0 + \delta_{as} - \delta_{st})\,(d_{st}^{r\lambda} + i\, c_{st}^{r\lambda}),\\
&\varphi_1(N_1^0 \dots N_t^0 \dots 0, 0 \dots)\\
&= \frac{e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}}{-h\nu_{r\lambda}} \sum (N_s^0 - \delta_{as} + \delta_{st})\,(d_{ss}^{r\lambda} + i\, c_{ss}^{r\lambda}).
\end{aligned}\right\} \tag{125}$$

Es kommen noch andere Werte von φ_1 an anderen Stellen des $N_1 \dots$ $M_1 \dots$-Raumes vor, die uns aber nicht interessieren, da sie nicht in die Summe (122) eingehen.

Wir erhalten demnach in erster Näherung (die Glieder nullter Ordnung fallen hier heraus)

$$\Phi^0_{at,\, h\nu_{r\lambda}} = \sum_{N\dots,\, M\dots} \varphi^{*a}(N_1 \dots M_1 \dots)\, H_1\, \varphi^{t,\, h\nu_{r\lambda}}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_s \frac{e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}}{E_s - E_a + h\nu_{r\lambda}} \mathcal{V}_s(N_1^0 \dots 1 - N_a^0 \dots)\, \mathcal{V}_a(N_1^0 \dots 1 - N_a^0 \dots)\\
&\quad (1 - N_s^0)\,(d_{as}^{r\lambda} + i\, c_{as}^{r\lambda})\, \mathcal{V}_s(N_1^0 \dots 1 - N_a^0 \dots)\, \mathcal{V}_t(N_1^0 \dots 1 - N_a^0 \dots)\, a_{st}\\
&+ \sum \frac{e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}}{h\nu_{r\lambda}} N_s^0\,(d_{ss}^{r\lambda} + i\, c_{ss}^{r\lambda})\, a_{at}\, \mathcal{V}_a(N_1^0 \dots 1 - N_a^0 \dots)\, \mathcal{V}_t(N_1^0 \dots 1 - N_a^0 \dots)\\
&+ \sum a_{as} \mathcal{V}_a(N_1^0 \dots 1 - N_a^0 \dots)\, \mathcal{V}_s(N_1^0 \dots 1 - N_a^0 \dots)\\
&\qquad \frac{e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}}{E_s - E_t - h\nu_{r\lambda}} \mathcal{V}_s(N_1 \dots 1 - N_a^0 \dots)\, \mathcal{V}_t(N_1 \dots 1 - N_a^0 \dots)\\
&\qquad\quad \cdot (1 - N_s^0 + \delta_{as} - \delta_{st})\,(d_{st}^{r\lambda} + i\, c_{st}^{r\lambda})\\
&\qquad + a_{at} \mathcal{V}_a(N_1^0 \dots 1 - N_a^0 \dots)\, \mathcal{V}_t(N_1^0 \dots 1 - N_a^0 \dots)\\
&\cdot \frac{e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}}{-h\nu_{r\lambda}} \sum (N_s^0 - \delta_{as} + \delta_{st})\,(d_{ss}^{r\lambda} + i\, c_{ss}^{r\lambda}).
\end{aligned} \tag{126}$$

Hierbei ist von der Beziehung $d^*_{st} = d_{ts}$ Gebrauch gemacht. Durch Zusammenfassung verschiedener Glieder ergibt sich

$$\Phi^0_{at,\,h\nu_{r\lambda}} = \mathcal{V}_a(N_1^0 \ldots 1 - N_a^0 \ldots)\,\mathcal{V}_t(N_1^0 \ldots 1 - N_a^0 \ldots)$$
$$\cdot\Bigg[a_{at}\frac{e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}}{h\nu_{r\lambda}}(d_{aa} + ic_{aa} - d_{tt} - ic_{tt})$$
$$+ \sum_s \frac{e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}}{E_s - E_a + h\nu_{r\lambda}}(1 - N_s^0)\,(d^{r\lambda}_{as} + ic^{r\lambda}_{as})\,a_{st}$$
$$+ \sum_s \frac{e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}}{E_s - E_t - h\nu_{r\lambda}}(1 - N_s^0 + \delta_{as} - \delta_{st})\,.\,(d^{r\lambda}_{st} + ic^{r\lambda}_{st})\,.\,a_{as}\Bigg]$$
$$= \mathcal{V}_a(N_1^0 \ldots 1 - N_a^0 \ldots)\,\mathcal{V}_t(N_1^0 \ldots 1 - N_a^0 \ldots)$$
$$\Bigg[\sum_s \frac{e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}}{E_s - E_a + h\nu_{r\lambda}}(1 - N_s^0 + \delta_{as})\,.\,(d^{r\lambda}_{as} + ic^{r\lambda}_{as})\,a_{st}$$
$$+ \sum_s \frac{e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}}{E_s - E_t - h\nu_{r\lambda}}(1 - N_s^0 + \delta_{as})\,(d^{r\lambda}_{st} + ic^{r\lambda}_{st})\,a_{as}\Bigg]. \quad (127)$$

Durch Einsetzen von $\Phi^0_{at,\,h\nu_{r\lambda}}$ in (119) erhält man die Wahrscheinlichkeit des Überganges vom Zustand a zu einem Zustand gleicher Energie, bei dem ein Lichtquant $h\nu_{r\lambda}$ angeregt und ein Elektron in den Zustand E_t emittiert ist. Für die Werte $\lambda = 1, 2$ unterscheidet sich die Energie des genannten Endzustandes nur wenig von der Summe $h\nu_{r\lambda}$ + Energie des Atomsystems im Zustand t ohne Vorhandensein von Lichtquanten (gleich $E_{\mathrm{Ion}} + E_t + h\nu_{r\lambda}$). Für $\lambda = 3$ oder 4 jedoch unterscheidet sich die Energie des Endzustandes von der entsprechenden Summe um Größen der Ordnung $1/\delta$, wie man aus einer zu (104) bis (108) analogen Betrachtung entnimmt. Soll die Energie des Endzustandes gleich der des Anfangszustandes sein, so muß bei $\lambda = 3, 4$ und kleinem δ entweder $h\nu_{r\lambda}$ sehr groß oder E_t sehr groß sein; dann wird die entsprechende Übergangswahrscheinlichkeit sehr klein, im lim $\delta = 0$ sind daher die Beiträge von $\lambda = 3$ und $\lambda = 4$ zu streichen.

Die Gesamtwahrscheinlichkeit für Aussendung eines Lichtquants einer Frequenz zwischen ν und $\nu + \Delta\nu$ und gleichzeitiger Emission eines Elektrons der „entsprechenden" Energie

$$E_t = E_a - E_{\mathrm{Ion}} - h\nu \quad (128)$$

beträgt also nach (119)

$$\frac{4\pi^2}{h\,\Delta E_t}\sum_{\lambda=1,2}\sum_{\nu}^{\nu+\Delta\nu}\Bigg|\sum_{s}\frac{e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}\,(d_{as}^{r\lambda}+ic_{as}^{r\lambda})\,a_{st}}{E_s-E_a+h\nu_{r\lambda}}(1-N_s^0+\delta_{as})$$
$$+\sum_{s}\frac{e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}\,a_{as}\,(d_{st}^{r\lambda}+ic_{st}^{r\lambda})}{E_s-E_t-h\nu_{r\lambda}}(1-N_s^0+\delta_{as})\Bigg|^2. \qquad (129)$$

Da λ nur die Werte 1, 2 annehmen kann, verschwindet nach Gleichung (94) v_0 und daher d_{as}. Die Summen zwischen den Strichen verwandeln sich also in

$$\Bigg|\sum_{s}e\sqrt{\frac{h}{4\pi}}(1-N_s^0+\delta_{as})\left[\frac{c_{as}^{r\lambda}\,a_{st}}{E_s-E_a+h\nu_{r\lambda}}+\frac{a_{as}\,c_{st}^{r\lambda}}{E_s-E_t-h\nu_{r\lambda}}\right]\Bigg| \qquad (130)$$

Wenn die zu $h\nu_{r\lambda}$ gehörige Wellenlänge des Lichtes groß ist gegen die Atomdimensionen, so kann man setzen

$$c_{mn}^{r\lambda}=\sum_{l}\int u_{\varrho}^{*m}\,a_{\varrho\sigma}^{l}\,u_{\sigma}^{n}\,v_l^{r\lambda}=\sum_{l}(v_l^{r\lambda})_A\,\frac{1}{c}\,\dot{x}_l^{nm}. \qquad (131)$$

Hierin bedeutet der Index A, daß der Wert der betreffenden Ortsfunktion an der Stelle des Atoms zu nehmen ist. Führt man noch die Summation über die Werte r, λ zwischen ν und $\nu+\Delta\nu$ aus, so erhält man nach (84) und (94) für die Übergangswahrscheinlichkeit (129)

$$\frac{1}{\Delta E_t}\,\frac{16\pi^2e^2}{3c^3}\,\nu\Delta\nu\sum_{l}\Bigg|\sum_{s}(1-N_s^0+\delta_{as})\left[\frac{\dot{x}_l^{as}\,a_{st}}{E_s-E_a+h\nu}+\frac{a_{as}\,\dot{x}_l^{st}}{E_s-E_t-h\nu}\right]\Bigg|^2 \qquad (132)$$

Der Faktor $\frac{1}{\Delta E_t}$ würde fortfallen, wenn die Matrizen a_{st} und $\dot{x}_l^{st}$ mit Eigenfunktionen berechnet würden, die in der Skale dE_t nomiert sind.

Wenn ν und $\Delta\nu$ von der Größenordnung $\frac{E}{h}$ sind, so ergibt sich die relative Häufigkeit der Prozesse mit Lichtquantenemission im Verhältnis zur Häufigkeit der gewöhnlichen Übergänge größenordnungsmäßig zu

$$\sim\frac{e^2}{hc}\left(\frac{\dot{x}}{c}\right)^2 \qquad (133)$$

Die Wahrscheinlichkeit für die hier betrachteten Übergänge ist also relativ zur Wahrscheinlichkeit der gewöhnlichen Prozesse klein von der Ordnung der Strahlungseffekte.

Wendet man dieses Ergebnis an auf die Gamow-Gurney-Condonsche Theorie des radioaktiven Zerfalls der Kerne, so wird man

schließen, daß primäre β-Strahlspektren nie scharf sein können, da alle Strahlungseffekte der Elektronen im Kerne von der relativen Größenordnung 1 sind. Freilich müßten nach der hier vertretenen Theorie auch stets die zugeordneten kontinuierlichen γ-Strahlspektren auftreten, da in dieser Theorie die Gültigkeit des Energiesatzes stets gewahrt bleibt. Über die Schwierigkeiten, die mit der anscheinenden Nichtexistenz jener γ-Strahlspektren verknüpft sind, gibt diese Theorie also keinen Aufschluß.

Unsere Argumentation für die kontinuierlichen primären β-Strahlspektren hat eine gewisse Ähnlichkeit mit einer Betrachtung von Rosseland*, nach welcher die Elekronen durch die Beschleunigung, die sie beim Verlassen des Kernes erhalten, zur Emission von Strahlung gezwungen werden. Es bestehen aber bei eingehendem Vergleich doch Unterschiede beider Theorien. In der Summe (129) entsprechen den Rosselandschen Übergängen nur diejenigen Glieder, bei denen $E_s - E_t - h\nu_{rs}$ als sehr klein betrachtet werden kann. Wegen der Kleinheit der zugehörigen Koeffizienten d_{st}, c_{st} liefern sie nur einen geringen Beitrag zum Gesamtresultat.

Auch auf den photoelektrischen Effekt ist Gleichung (129) anwendbar. Dort liefert sie jedoch nichts Neues, sondern gibt die bekannte Wahrscheinlichkeitsformel für den Comptoneffekt. Würde man den Zustand t im diskreten Spektrum wählen, so erhielte man aus (129) wieder eine Ableitung der Ladenburg-Kramersschen Dispersionsformeln.

Aus der Endformel (132) ist zu ersehen, daß sie auch die von Dirac diskutierten Sprünge $+mc^2 \rightarrow -mc^2$ enthält, die natürlich das Ergebnis beeinflussen. Da diese Sprünge in Wirklichkeit zweifellos nicht auftreten, haben wir sie in der Diskussion von (132) nicht berücksichtigt. Dies ist eine Inkonsequenz der hier diskutierten Theorie, die man in Kauf nehmen muß, solange die Diracsche Schwierigkeit ungeklärt ist.

* S. Rosseland, ZS. f. Phys. **14**, 173, 1923.

Zur wellenmechanischen Berechnung der radioaktiven Zerfallskonstanten.

Von **Theodor Sexl** in Wien.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1929.)

In Ausführung der Idee von G. Gamow einerseits, R. W. Gurney und E. U. Condon andererseits zur quantenmechanischen Erklärung des radioaktiven α-Zerfalls werden die Zerfallskonstanten der radioaktiven α-strahlenden Elemente nach einer von v. Laue vorgeschlagenen Methode berechnet. Hierzu wird der Potentialverlauf im Kerninnern in einfachster Weise schematisiert, dann für die so schematisierte Potentialschwelle die Durchlässigkeit berechnet, aus der sich nach einer Formel von v. Laue die Zerfallskonstante im wesentlichen als Funktion der Geschwindigkeit des α-Teilchens, der Kernladung und eines charakteristischen Kernradius ergibt. Die numerische Berechnung gelingt in der Weise, daß zunächst für je ein Element der drei radioaktiven Familien der Parameter (Kernradius) aus den experimentellen Daten bestimmt wird. Mit diesem Parameter, der sich für die Uran-Radiumfamilie und die Thoriumfamilie annähernd als gleich ergibt, folgen dann die Zerfallskonstanten in merklicher Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Im folgenden soll eine exakte quantitative Durchführung der quantenmechanischen Deutung des radioaktiven α-Zerfalls, wie sie von G. Gamow einerseits, von R. W. Gurney und E. U. Condon andererseits vorgeschlagen wurde*, versucht werden, da eine solche bisher nicht gelungen ist**. Die Idee der genannten Autoren war im wesentlichen die, daß das nach Ausweis der Rutherfordschen Streuexperimente in einer Potentialmulde befindliche α-Teilchen nach der Quantenmechanik im Prinzip selbst eine beliebig hohe Potentialschwelle überwinden könnte, trotzdem es nach der klassischen Mechanik für immer in der Potentialmulde verbleiben müßte. Da aber der exakte Potentialverlauf im Kerninnern nicht bekannt ist, werden wir zunächst den also nur angenähert bekannten Potentialverlauf in einfacher Weise schematisieren müssen. Für die so

---

* R. W. Gurney und E. U. Condon, Nature **122**, 439, 1928; Phys. Rev. **33**, 127, 1929. R. W. Gurney, Nature **123**, 565, 1929. G. Gamow, ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928; Nature **122**, 805, 1928; ebenda **123**, 606, 1929; ZS. f. Phys. **53**, 601, 1929. M. v. Laue, ZS. f. Phys. **52**, 726, 1928. G. Gamow und F. G. Houtermans, ebenda S. 496. J. Kudar, ebenda **53**, 61, 95, 134, 166; **54**, 297, 1929. Th. Sexl, ZS. f. Phys. **54**, 445, 1929; vgl. auch Nature **123**, 246, 1929 und Proc. Roy. Soc. (A) **123**, 373, 1929.

** Die von G. Gamow und F. G. Houtermans versuchte quantitative Durchführung ist infolge der von J. Kudar hervorgehobenen unzulässigen Einführung der Zerfallskonstante prinzipiell unrichtig. Daß trotzdem eine gute Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielt wurde, beruht darauf, daß die Autoren einem Hinweis von V. Fock gemäß die e-Potenz des Problems, die im wesentlichen den Gang der Zerfallskonstanten bestimmt, richtig erraten haben.

konstruierte Potentialschwelle haben wir nach der v. Laueschen Terminologie die Durchlässigkeit zu berechnen, aus der sich dann auf Grund einer v. Laueschen Formel die Zerfallskonstante ergibt.

§ 1. Schematisierung des Potentialverlaufes im Kerninnern. Nach den Rutherfordschen Streuexperimenten gilt das Coulombsche Abstoßungspotential $U = \frac{2e^2Z^*}{r}$, wo Z^* die wirksame Ladung des Kernes bezeichnen soll, bis zu einem gewissen sehr kleinen Kernabstand. Bei noch kleineren Entfernungen wird dann eine Anziehungskraft wirksam werden, über deren näheren Verlauf jedoch für das Folgende keinerlei Annahmen nötig sein werden. Den schematischen Verlauf gibt in Fig. 1 die gestrichelte Linie wieder. Diesen annähernd wirklichen Potentialverlauf wollen wir nun durch den in Fig. 1 stark eingezeichneten Kurvenzug ersetzen. Es soll also das Coulombsche Abstoßungspotential bis zu einem Grenzradius r_0 seine Gültigkeit behalten und innerhalb r_0 durch einen konstanten Wert, den wir zu Null annehmen können, ersetzt werden. Natürlich wird man für die wirklichen Verhältnisse im Kern Kugelsymmetrie voraussetzen wollen. Die im folgenden durchgeführte Rechnung gelingt jedoch der singulären Verhältnisse im Nullpunkt halber nur für den eindimensionalen Fall, der sozusagen einen ebenen Schnitt darstellt. Doch stört dies offenbar nicht, wenn tatsächlich kugelsymmetrische Verhältnisse im Kern herrschen.

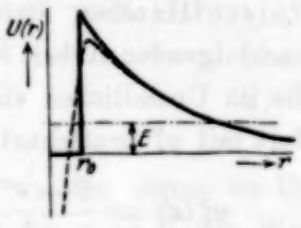


Fig. 1.

§ 2. Berechnung der Durchlässigkeit für die schematisierte Potentialschwelle. Für die soeben schematisierte Potentialschwelle haben wir nun die Durchlässigkeit zu berechnen. Es müssen also bei vorgegebener Energie E des α-Teilchens die beiden Gleichungen

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E - \frac{2Z^*e^2}{r}\right)\psi = 0 \quad \text{für } r > r_0 \tag{1a}$$

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\psi = 0 \quad \text{für } r < r_0 \tag{1b}$$

erfüllt werden (r bedeutet eine lineare Koordinate, was ausdrücklich erwähnt sei, um Mißverständnisse zu vermeiden). Als Randbedingungen sind dabei folgende Bedingungen zu erfüllen: 1. Im Unendlichen muß die Lösung eine nach außen laufende Welle ergeben; 2. Regularität für $r = 0$; 3. für $r = r_0$ müssen die Lösungen der beiden Differentialgleichungen samt ihren Differentialquotienten stetig ineinander übergehen.

Führen wir nun durch $r = \sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}}\, x = \alpha x$ die neue unabhängige Veränderliche x ein und schreiben für die abhängige Veränderliche für einen Augenblick y, so transformieren sich die beiden Gleichungen in

$$\frac{d^2 y}{d x^2} + \left(1 - \frac{k}{x}\right) y = 0 \qquad \text{für } x > x_0, \tag{2a}$$

$$\frac{d^2 y}{d x^2} + y = 0 \qquad \text{für } x < x_0. \tag{2b}$$

Dabei wurde für $\frac{8\pi Z^* e^2}{h v} = k$ geschrieben. Die Theorie der Differentialgleichung (2a), die ein spezieller Fall der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom ist und die auch bei dem Stabilitätsproblem der Poiseuilleschen Strömung in der Hydrodynamik auftritt, ist in der nachfolgenden Arbeit entwickelt. Die hier in Betracht kommende Lösung, die im Unendlichen einer nach außen laufenden Welle entspricht, wird dort mit y_k^2 bezeichnet. Sie lautet in Reihenform

$$y_k^2(x) = \frac{1 - e^{\pi k}}{\pi k} e^{-ix}\left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} (2ix)^n c_n \left(\log(2ix) + d_n\right)\right],$$

wobei

$$c_n = \frac{\Gamma\left(n - \frac{ki}{2}\right)}{\Gamma(n)\,\Gamma(n+1)\,\Gamma\left(-\frac{ki}{2}\right)}$$

und

$$d_n = \frac{1}{-\frac{ki}{2}} + \frac{1}{-\frac{ki}{2}+1} + \cdots + \frac{1}{-\frac{ki}{2}+n-1} + \frac{\Gamma'\left(-\frac{ki}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{ki}{2}\right)} + \frac{1}{n} - 2\left(\frac{1}{1} + \frac{1}{2} + \cdots + \frac{1}{n}\right) + 2C$$

bedeuten (C = Euler-Mascheronische Konstante = 0,577 ...). Da ihre asymptotische Entwicklung für große Werte der Veränderlichen x und endliche k

$$y_k^2 = \frac{1}{\pi} e^{-ix} x^{\frac{ki}{2}} (-1)^{-\frac{ki}{2}} (e^{\pi k} - 1)\,\Gamma\left(-\frac{ki}{2}\right)(-2i)^{\frac{ki}{2}-1}$$

lautet, müssen wir y_k^2 noch mit

$$\frac{\pi}{(-1)^{-\frac{ki}{2}} (e^{\pi k} - 1)\,\Gamma\left(-\frac{ki}{2}\right)(-2i)^{\frac{ki}{2}-1}} = C\,(= \text{Konstante})$$

multiplizieren, damit die gewünschte Normierung im Unendlichen erzielt wird. Denn dann erhalten wir im Unendlichen die gewünschte weglaufende Welle

$$e^{-iz}x^{\frac{ki}{2}}.$$

Wir haben also als Lösung im Außenraum für $x > x_0$

$$y_a = C y_k^2.$$

Im Innenraum $x < x_0$ setzen wir als Lösung an

$$y_i = A_- e^{-i(x-x_0)} + A_+ e^{i(x-x_0)}$$

und haben Regularität für $x = 0$. Die beiden Grenzbedingungen für $x = x_0$ liefern nun

$$A_- + A_+ = C y_k^2(x_0) = y_a(x_0)$$

$$-A_- + A_+ = -i\left(\frac{d\,C y_k^2}{dx}\right)_{x=x_0} = -i\,y_a'(x_0).$$

Daraus erhalten wir

$$A_- = \tfrac{1}{2}(y_a + i\,y_a')_{x_0},$$
$$A_+ = \tfrac{1}{2}(y_a - i\,y_a')_{x_0}.$$

Die Erhaltung der Teilchenzahl führt nun, da der Strom im Unendlichen der Normierung gemäß $2i$ beträgt und für $x = 0$ den Wert $2i(|A_-|^2 - |A_+|^2)$ annimmt, zu der Folgerung

$$|A_-|^2 - |A_+|^2 = -\frac{i}{2}\left(y_a\frac{d\bar{y}_a}{dx} - \bar{y}_a\frac{dy_a}{dx}\right)_{x_0} = 1.$$

Daraus ergibt sich

$$1 = \frac{|A_+|^2}{|A_-|^2} + \frac{1}{|A_-|^2} = R + G,$$

wobei nach v. Laue das Spiegelungsvermögen unserer Potentialschwelle $\frac{|A_+|^2}{|A_-|^2}$ mit R und die Durchlässigkeit der Potentialschwelle $\frac{1}{|A_-|^2}$ mit G bezeichnet wurde. Für die Durchlässigkeit unserer Potentialschwelle erhalten wir also

$$G = \frac{1}{\frac{1}{4}|C y_k^2(x_0)|^2 + \frac{1}{4}\left|\left(\frac{d\,C y_k^2}{dx}\right)_{x_0}\right|^2 + \frac{1}{2}}.$$

Setzt man nun in $k = \frac{8\pi Z^* e^2}{hv}$ numerische Werte ein, so erhält man bei den späteren numerischen Rechnungen im Durchschnitt den Wert 45, der als sehr groß gegen 1 betrachtet werden darf. x_0 ist gleich αr_0 und daher gleich

$$\sqrt{\frac{8\pi^2 m e^2}{2h^2}}\,r_0 = \frac{2\pi}{A}\,r_0,$$

wenn $\lambda = \frac{h}{mv}$ die de Broglie sche Wellenlänge des α-Teilchens bedeutet. x_0 wird im folgenden von der Größenordnung 10 sein. Wir können daher für y_k^2 asymptotische Entwicklungen verwenden, und zwar diejenige, die bei gleichzeitig großem Werte des Parameters k und des Argumentes x gilt. Diese asymptotische Entwicklung wird in der nachfolgenden Arbeit auf Grund der Sattelpunktmethode berechnet. An sich sind dabei noch drei Fälle zu unterscheiden, je nachdem $\frac{x_0}{k} \gtreqless 1$ ist. In unserem Falle ist

$$\frac{x_0}{k} = \frac{\alpha r_0}{\frac{8\pi Z^* e^2}{hv}} = \left(\frac{E_{\text{Kin}}}{E_{\text{Pot}}}\right)_{r_0} < 1$$

und es gilt daher eine asymptotische Entwicklung, die in der nachfolgenden Arbeit in § 3, Fall 1 aufgestellt wird. Wir erhalten also

$$C\, y_k^2(x_0) = -\frac{\pi}{(-1)^{-\frac{ki}{2}}(e^{\pi k}-1)\,\Gamma\left(-\frac{ki}{2}\right)(-2i)^{\frac{ki}{2}-1}} \frac{e^{\frac{3\pi k}{2}}}{\sqrt{\pi k \operatorname{tg}\alpha_0}}\, e^{k(\alpha_0 - \sin\alpha_0\cos\alpha_0)}.$$

Dabei ist α_0 definiert durch die Beziehung $\cos^2\alpha_0 = \frac{x_0}{k}$.

Bildet man davon das Quadrat des absoluten Betrages unter Beachtung, daß für große k asymptotisch

$$\Gamma\left(-\frac{ki}{2}\right) = \sqrt{2\pi}\left(-\frac{ki}{2}\right)^{\frac{-ki-1}{2}} e^{\frac{ki}{2}}$$

gilt (in der ganzen längs der negativen reellen Achse aufgeschnittenen Ebene) und 1 gegen $e^{\pi k}$ gestrichen werden kann, so erhält man das erstaunlich einfache Ergebnis

$$|C\, y_k^2(x_0)|^2 = \frac{1}{\operatorname{tg}\alpha_0}\, e^{k(2\alpha_0 - \sin 2\alpha_0)}.$$

Um das Quadrat des absoluten Betrages der Ableitung von y_k^2 zu berechnen, benötigen wir eine Rekursionsformel, deren Beweis sich im Anhang findet. Dort findet sich auch das hier benötigte Resultat

$$\left|\left(\frac{d\, C\, y_k^2}{dx}\right)_{x_0}\right|^2 = \frac{1}{\operatorname{tg}\alpha_0}\, e^{k(2\alpha_0 - \sin 2\alpha_0)}$$
$$\cdot\left[1 + \left(\frac{1}{2\cos^4\alpha_0} - \frac{1}{\cos^2\alpha_0}\right)(1 - \cos(2\alpha_0 - \sin 2\alpha_0))\right].$$

Setzt man nun dies in die Formel für die Durchlässigkeit G ein, so findet man, da $\frac{1}{2}$ im Nenner von G gegen die e-Potenzen gestrichen werden kann, das endgültige Resultat

$$G = 2 \operatorname{tg} \alpha_0 \cdot e^{-k(2\alpha_0 - \sin 2\alpha_0)} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\cos^4 \alpha_0} - \frac{1}{\cos^2 \alpha_0}\right)(1 - \cos(2\alpha_0 - \sin 2\alpha_0))}.$$

§ 3. Der Ausdruck für die Zerfallskonstante. Um nun von G zu dem Ausdruck für die Zerfallskonstante zu kommen, haben wir nach v. Laue folgendermaßen zu schließen. Angenommen, bis zur Zeit $t = 0$ wäre die Potentialschwelle unendlich hoch. Dann hätten wir im Kern einfach eine hin- und herlaufende monochromatische Welle. Zur Zeit $t = 0$ soll nun die Potentialschwelle die von uns schematisierte Gestalt annehmen, so daß der Vorgang der Spiegelung und Brechung an ihr einsetzt. Dann tritt aus dem Kern eine Welle von der Intensität J_0 aus, die aber nach der Zeit τ, welche die Welle zum Durchlaufen des „Kern"-Durchmessers $2r_0$ benötigt, abbricht und durch eine von der geringeren Intensität RJ_0 ersetzt wird usw. Nach n Reflexionen wird die Intensität $J = J_0 R^n$ oder da die Zeit τ unbeobachtbar klein ist, $J = J_0 e^{-\lambda t}$ mit $\lambda = -\frac{\log R}{\tau}$ und $n\tau \sim t$. Da $G = 1 - R$ und $G \ll 1$, so wird

$$\lambda = -\frac{\log(1 - G)}{\tau} = \frac{G}{\tau} + \frac{G^2}{2\tau} + \cdots,$$

also

$$\lambda = \frac{G}{\tau}.$$

Da nun die Geschwindigkeit v des α-Teilchens gleichzeitig die Gruppengeschwindigkeit der entsprechenden Schrödingerwelle ist, wird $\tau = \frac{2r_0}{v}$ und wir erhalten für die Zerfallskonstante λ, wenn der Ausdruck für G eingesetzt wird,

$$\lambda = \frac{v \operatorname{tg} \alpha_0}{r_0} e^{-\frac{8\pi Z^* e^2}{hv}(2\alpha_0 - \sin 2\alpha_0)} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\cos^4 \alpha_0} - \frac{1}{\cos^2 \alpha_0}\right)(1 - \cos(2\alpha_0 - \sin 2\alpha_0))},$$

wobei α_0 durch die Beziehung

$$\cos\alpha_0 = \frac{v\sqrt{m r_0}}{2e\sqrt{Z^*}}$$

definiert ist.

§ 4. Numerische Auswertung. Zur numerischen Berechnung der Zerfallskonstanten bilden wir den Briggsschen log von λ (der komplizierte Ausdruck im Nenner werde mit f_0 bezeichnet)

$${}^{10}\log\lambda = {}^{10}\log\frac{v\,\mathrm{tg}\,\alpha_0}{f_0 r_0} - \frac{8\pi Z^* e^2}{hv}(2\alpha_0 - \sin 2\alpha_0)\cdot {}^{10}\log e$$

und nehmen an, daß die wirksame Kernladung Z^* gleich der um 2 verminderten Kernladung des jeweiligen radioaktiven Elements beträgt: $Z^* = Z - 2$. Da in die Formel für ${}^{10}\log\lambda$ der Parameter r_0 eingeht, wurde zunächst für die Emanationen der drei radioaktiven Familien aus den experimentellen Werten von ${}^{10}\log\lambda$ und den Geschwindigkeiten v der Parameter r_0 so bestimmt, daß der berechnete ${}^{10}\log\lambda$ mit dem experimentellen Wert übereinstimmte. Die so erhaltenen „Kern"-Radien sind mit den entsprechenden de Brogliеschen Wellenlängen Λ in Tabelle 1 verzeichnet.

Tabelle 1.

Element	$r_0 \cdot 10^{13}$	$\Lambda \cdot 10^{13}$
Ra-Em . . .	9,70	6,16
Ac-Em . . .	8,65	5,74
Th-Em . . .	9,40	5,48

Da die Kernradien für die Uran-Radiumfamilie und für die Thoriumfamilie fast übereinstimmen, war die Berechnung aller drei Familien mit nur zwei Parametern möglich. In Tabelle 2* sind die experimentellen und theoretischen Werte eingetragen. Wie man sieht, stimmen diese recht gut überein. Die Übereinstimmung ist auch aus den Fig. 2, 3 und 4 ersichtlich, wo die experimentellen Werte durch stark ausgezogene, die theoretischen durch strichlierte Gerade verbunden sind.

---

* Die experimentellen Werte sind der 2. Auflage von St. Meyer und E. Schweidler, Radioaktivität, Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1927 entnommen. Siehe S. 51, 381, 467, 489, 527.

Tabelle 2.

Ordnungszahl	Element	$20 + {}^{10}\log\lambda$		Element	$20 + {}^{10}\log\lambda$		Element	$20 + {}^{10}\log\lambda$	
		exp.	theor.		exp.	theor.		exp.	theor.
92	U I	2,70	1,21	—	—	—	—	—	—
91	—	—	—	Pa	8,28	8,86	—	—	—
90	—	—	—	—	—	—	Th	2,12	4,43
90	Jo	7,38	6,53	Rd Ac	13,63	13,10	Rd Th	12,06	11,78
88	Ra	9,14	9,14	Ac X	13,85	13,06	Th X	14,34	14,35
86	Ra Em	14,32	14,32	Ac Em	19,25	19,25	Th Em	18,10	18,67
84	Ra A	17,58	18,24	Ac A	22,54	22,70	Th A	20,69	21,61
83	—	—	—	Ac C	17,73	19,76	Th C	16,28	18,97
84	Ra C'	25,92	24,90	Ac C'	22,15	22,95	—	—	—
84	Po	12,77	14,57	—	—	—	—	—	—

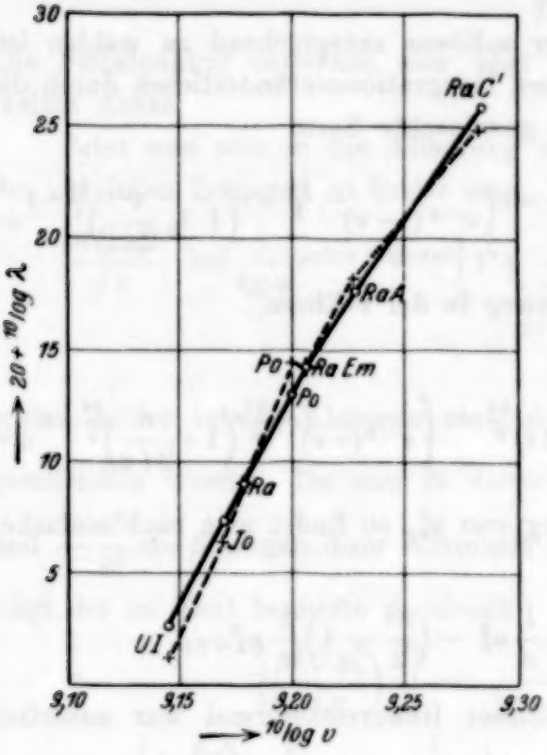


Fig. 2.

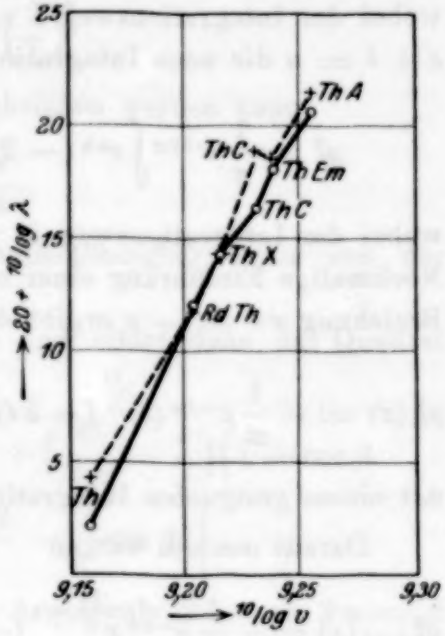


Fig. 3.

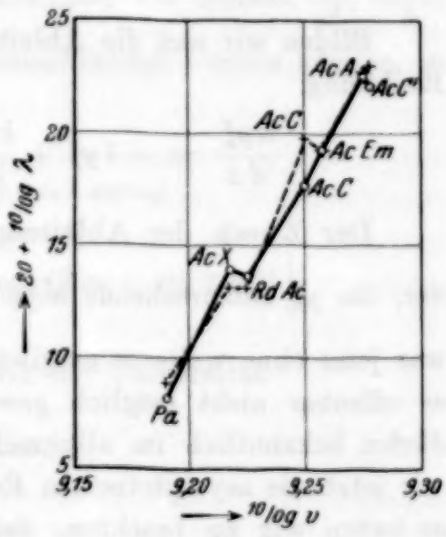


Fig. 4.

Für viele wertvolle briefliche Bemerkungen möchte ich Herrn Dr. J. Kudar, z. Z. Berlin, auch an dieser Stelle herzlich danken.

Mathematischer Anhang. Es soll nun der Beweis der im § 2 benutzten Rekursionsformel nachgetragen werden. Wie aus der bereits mehrfach benutzten Arbeit über die Theorie der hier in Frage kommenden Differentialgleichung hervorgeht, war y_k^2 definiert durch

$$y_k^2(x) = \frac{1}{\pi}\int e^{xz}(z-i)^{\frac{ki}{2}-1}(z+i)^{-\frac{ki}{2}-1}\,dz,$$

wobei der Integrationsweg l. c. angegeben ist. Führen wir nun durch $z+i=u$ die neue Integrationsveränderliche u ein, so wird

$$y_k^2 = \frac{1}{\pi}e^{-ix}\int e^{xu}(-2i)^{\frac{ki}{2}-1}\left(1-\frac{u}{2i}\right)^{\frac{ki}{2}-1}u^{-\frac{ki}{2}-1}\,du,$$

wobei der Integrationsweg in der u-Ebene entsprechend zu wählen ist. Nochmalige Einführung einer neuen Integrationsveränderlichen durch die Beziehung $xu=-v$ ergibt die gewünschte Form

$$y_k^2(x) = -\frac{1}{\pi}e^{-ix}(x)^{\frac{ki}{2}}(-2i)^{\frac{ki}{2}-1}\int e^{-v}(-v)^{-\frac{ki}{2}-1}\left(1+\frac{v}{2ix}\right)^{\frac{ki}{2}-1}dv$$

mit einem geeigneten Integrationsweg in der v-Ebene.

Daraus merken wir an

$$y_{k+2i}^2(x) = -\frac{1}{\pi}e^{-ix}x^{\frac{ki}{2}-1}(-2i)^{\frac{ki}{2}-2}\int e^{-v}(-v)^{-\frac{ki}{2}}\left(1+\frac{v}{2ix}\right)^{\frac{ki}{2}-2}dv.$$

Bilden wir nun die Ableitung von y_k^2, so findet man nach einfacher Rechnung

$$\frac{dy_k^2}{dx} = -iy_k^2 + \frac{ki}{2}\frac{1}{x}y_k^2 - \left(\frac{ki}{2}-1\right)\frac{1}{x}y_{k+2i}^2.$$

Der Zweck der Ableitung dieser Rekursionsformel war natürlich der, die y_k^2 entsprechende asymptotische Entwicklung $\frac{dy_k^2}{dx}$ zu gewinnen, was jetzt ohne weiteres möglich ist. Ohne diese Rekursionsformel wäre es offenbar nicht möglich gewesen, denn asymptotische Entwicklungen dürfen bekanntlich im allgemeinen nicht differenziert werden. Wollen wir jetzt die asymptotischen Entwicklungen von y_k^2 und y_{k+2i}^2 ansetzen, so haben wir zu beachten, daß bei der Ableitung der asymptotischen

Entwicklung von y_k^2 vorausgesetzt war, daß die Sattelpunkte durch die reelle Gleichung $\cos^2\tau = \frac{x}{k}$ definiert waren. Dies stört jedoch weiter nicht, denn $k + 2i$ ist zunächst gleich $\sqrt{k^2+4}\, e^{i\frac{2}{k}}$ und daher wird

$$\frac{x}{k} \to \frac{x}{k\sqrt{1+\left(\frac{2}{k}\right)^2}}\, e^{-i\frac{2}{k}}.$$

Die Sattelpunkte ergeben sich also aus der Gleichung

$$\cos\tau = \sqrt{\frac{x}{k}}\,\frac{1}{\sqrt[4]{1+\left(\frac{2}{k}\right)^2}}\, e^{-\frac{i}{k}},$$

was, da ja $k \gg 1$ ist, näherungsweise geschrieben werden kann

$$\cos\tau \sim \sqrt{\frac{x}{k}}.$$

Die Sattelpunkte entfernen sich also vernachlässigbar wenig von der reellen Achse.

Setzt man nun in die Ableitung ein und bildet dann das Quadrat des absoluten Betrages, so findet man

$$\left|\frac{dCy_k^2}{dx}\right|^2 = \frac{1}{\operatorname{tg}\alpha}\, e^{k(2\alpha-\sin 2\alpha)}\left[1+\frac{1}{x^2}+\left(\frac{k^2}{2x^2}-\frac{k}{x}\right)\left(1-\cos\beta + \frac{\sin\beta}{k}-\frac{2}{k^2}\cos\beta\right)\right],$$

wobei in der letzten Klammer statt des Arguments $2\alpha - \sin 2\alpha = \beta$ geschrieben wurde. Da nun in dieser Klammer die Glieder $\frac{1}{x^2}$, $\frac{\sin\beta}{k}$ und $-\frac{2}{k^2}\cos\beta$ wegen ihrer Kleinheit vernachlässigt werden können, so folgt der im Text benutzte Ausdruck

$$\left|\left(\frac{dCy_k^2}{dx}\right)_{x_0}\right|^2 = \frac{1}{\operatorname{tg}\alpha_0}\, e^{k(2\alpha_0-\sin 2\alpha_0)} \cdot\left[1+\left(\frac{1}{2\cos^4\alpha_0}-\frac{1}{\cos^2\alpha_0}\right)(1-\cos(2\alpha_0-\sin 2\alpha_0))\right].$$

Wien, Institut für theoretische Physik der Universität.

Zur Theorie der bei der wellenmechanischen Behandlung des radioaktiven α-Zerfalls auftretenden Differentialgleichung.

Von **Theodor Sexl** in Wien.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 15. April 1929.)

Da sowohl bei wellenmechanischen Problemen als auch bei dem Stabilitätsproblem der Poiseuilleschen Strömung in der Hydrodynamik die Differentialgleichung $y'' + \left(1 - \frac{k}{x}\right) y = 0$ auftritt und die Lösungen samt ihren asymptotischen Entwicklungen dieser Differentialgleichung bei den genannten Problemen benötigt werden, wird die mathematische Theorie dieser Differentialgleichung entwickelt.

Bisher führten drei physikalische Probleme zu der Differentialgleichung

$$y'' + \left(1 - \frac{k}{x}\right) y = 0, \tag{1}$$

nämlich 1. das Stabilitätsproblem der Poiseuilleschen Laminarströmung in der Hydrodynamik*, 2. die wellenmechanische Behandlung des radioaktiven α-Zerfalls auf Grund der Idee von Gamow und Gurney und Condon** und 3. die wellenmechanische Behandlung der kalten Elektronenemission von Metallen***. Da jedoch mit diesen Problemen das Auftreten der Differentialgleichung (1) nicht erschöpft sein dürfte und damit bei einem etwaigen künftigen Auftreten das Fehlen der mathematischen Durchrechnung dieser Differentialgleichung sich nicht bemerkbar machen soll, wird im folgenden die mathematische Theorie der Differentialgleichung (1) entwickelt. Bei dem hydrodynamischen Problem wird das ganze transzendente Integral von (1) und seine asymptotische Darstellung für große Werte sowohl der unabhängigen Veränderlichen als auch des Parameters benötigt. In § 1 findet man das ganze transzendente Integral einerseits auf Grund einer Integraldarstellung, andererseits mit Hilfe der Methode der Integration durch Reihen berechnet. Die asymptotische Darstellung desselben findet sich in § 3. Bei den oben genannten wellenmechanischen Problemen dagegen benötigt man ein Integral

---

* Th. Sexl, Ann. d. Phys. **83**, 835; **84**, 807, 1927.

** G. Gamow und F. G. Houtermans, ZS. f. Phys. **52**, 496, 1928; Th. Sexl, ebenda **54**, 445, 1929.

*** L. W. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 626, 1928.

von (1), das im Unendlichen einer nach außen laufenden Welle entspricht. Dieses Integral wird in § 2 berechnet. Seine asymptotische Darstellung findet sich ebenfalls in § 3.

§ 1. Erste Integraldarstellung. Das ganze transzendente Integral. Wir nehmen stets im folgenden in

$$y'' + \left(1 - \frac{k}{x}\right) y = 0 \tag{1}$$

die unabhängige Veränderliche x und den Parameter k als reell an. Die Differentialgleichung (1) ist eine Laplacesche Differentialgleichung und kann daher bekanntlich mit Hilfe der Laplaceschen Transformation integriert werden*. Zu diesem Zwecke machen wir den Ansatz:

$$y(x) = \int_C w(z)\, e^{xz}\, dz,$$

wobei der Integrationsweg C in der Ebene der komplexen Veränderlichen z geeignet zu bestimmen sein wird und $w(z)$ eine neue unbekannte Funktion an Stelle der alten unbekannten Funktion $y(x)$ bedeutet. Gehen wir mit diesem Ansatz in (1) ein, so erhalten wir, da

$$y' = \int_C w(z)\, z\, e^{xz}\, dz \quad \text{und} \quad y'' = \int_C w(z)\, z^2 e^{xz}\, dz \quad \text{ist,}$$

$$\int_C \left[w(z)\, z^2 e^{xz} + \left(1 - \frac{k}{x}\right) w(z)\, e^{xz} \right] dz = 0.$$

Multiplikation mit x und eine einfache Umformung ergibt

$$\int_C \left[(z^2 + 1)\, w(z) \frac{de^{xz}}{dz} - k\, w(z)\, e^{xz} \right] dz = 0$$

oder

$$-\int_C e^{xz} \left[(z^2 + 1) \frac{dw}{dz} + (2z + k)\, w \right] dz + \int_C \frac{d}{dz} \left[(z^2 + 1)\, w\, e^{xz} \right] dz = 0.$$

Das zweite Integral ist die Differenz der Funktionswerte am Ende und Anfang des Weges C und verschwindet daher, wenn die Funktionswerte am Anfang und Ende dieselben sind. Damit das erste Integral verschwindet, setzen wir den Integranden identisch gleich Null und erhalten dadurch eine Differentialgleichung erster Ordnung für w

$$(z^2 + 1) \frac{dw}{dz} + (2z + k)\, w = 0,$$

* Vgl. etwa L. Schlesinger, Differentialgleichungen. Sammlung Schubert, Bd. XIII (Leipzig 1900), S. 192.

was ja der eigentliche Zweck der Laplaceschen Transformation ist. Ihre Lösung ergibt sich aus

$$\frac{dw}{w} = \frac{-k-2z}{z^2+1}\,dz = \left(\frac{\frac{ki}{2}-1}{z-i} - \frac{\frac{ki}{2}+1}{z+i}\right)dz$$

zu $$w = (z-i)^{\frac{ki}{2}-1}(z+i)^{-\frac{ki}{2}-1},$$

wobei eine Integrationskonstante, da es uns nur um ein partikuläres Integral zu tun ist, gleich Null gesetzt wurde. w ist also eine mehrdeutige Funktion von z und besitzt in den Punkten $\pm i$ und im Punkte ∞ Verzweigungspunkte. Um sie eindeutig zu machen, müssen wir die komplexe z-Ebene aufschneiden. Die Schnitte, die von $\pm i$ nach ∞ führen müssen, wählen wir so, daß sie von bzw. $\pm i$ längs der imaginären Achse bis zu einem beliebig kleinen, rein imaginären Wert $\pm \varepsilon i$ führen und von da parallel der negativ reellen Achse nach $-\infty$. Von den Wurzelausdrücken soll jeweils derjenige gewählt werden, in dem der Logarithmus seinen Hauptwert hat. Setzen wir $x > 0$ voraus, so ist offenbar die Bedingung der Gleichheit der Funktionswerte des zweiten Integrals am Anfang und Ende des Integrationsweges C dann erfüllt, wenn z am Anfang und Ende desselben reell und negativ unendlich groß ist, da dann e^{xz} stärker Null wird, als eine Potenz von z unendlich. Wir können daher als Integrationswege die in der Fig. 1 mit C_1 und C_2 bezeichneten Wege wählen und erhalten ein erstes Partikularintegral der Gleichung (1) durch

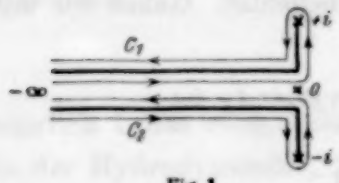


Fig. 1.

$$y_k^1(x) = \frac{1}{\pi}\int_{C_1} e^{xz}(z-i)^{\frac{ki}{2}-1}(z+i)^{-\frac{ki}{2}-1}\,dz,$$

ein zweites durch

$$y_k^2(x) = \frac{1}{\pi}\int_{C_2} e^{xz}(z-i)^{\frac{ki}{2}-1}(z+i)^{-\frac{ki}{2}-1}\,dz^*.$$

Daß dabei die vorgenommenen Differentiationen unter dem Integralzeichen der uneigentlichen Integrale $\int_C w e^{xz}\,dz$ wirklich gestattet sind, folgt einerseits daraus, daß e^{xz} eine in der ganzen z-Ebene eindeutige und

* Das bisherige ist natürlich als Spezialfall in der allgemeinen Theorie der Laplaceschen Differentialgleichungen enthalten. Vgl. L. Schlesinger, l. c.

reguläre Funktion ist, andererseits daraus, daß die Integrale eine für $x \geqq x_0 > 0$ gleichmäßig konvergente Majorante $\int_{-\infty}^{0} e^{xz} z^p dz$ besitzen (z hier reell, p positive Konstante).

Wir bilden nun, indem wir wie bisher x und k als reell voraussetzen, die zu $y_k^1(x)$ konjugiert komplexe Funktion und finden

$$\overline{y_k^1(x)} = \frac{1}{\pi} \int_{C_2^{-1}} e^{xz} (z+i)^{-\frac{ki}{2}-1} (z-i)^{\frac{ki}{2}-1} dz,$$

wobei C_2^{-1} in leicht verständlicher Symbolik den entgegengesetzt durchlaufenen Weg C_2 bedeuten soll. Da nun aber das Ergebnis der hintereinander ausgeführten Integrationen über C_2 und C_2^{-1} Null sein muß, folgt

$$\int_{C_2} + e^{2\pi i \cdot -\frac{ki}{2}} \int_{C_2^{-1}} = 0 \text{ oder } \int_{C_2^{-1}} = -e^{-\pi k} \int_{C_2},$$

daher

$$\overline{y_k^1(x)} = -e^{-\pi k} y_k^2(x).$$

Daraus natürlich

$$\overline{y_k^2(x)} = -e^{\pi k} y_k^1(x).$$

Wir definieren nun ein neues Integral von (1) durch

$$G_k(x) = \Im[y_k^2(x)] = \frac{y_k^2(x) - \overline{y_k^2(x)}}{2i}$$

und werden sehen, daß dieses das gesuchte ganze transzendente im Nullpunkt endlichbleibende Integral darstellt. Zunächst folgt mit Hilfe der soeben abgeleiteten Beziehungen

$$G_k(x) = \frac{e^{\pi k} y_k^1(x) + y_k^2(x)}{2i}$$

und daraus wieder

$$G_k(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_1 + C_2} e^{xz} (z-i)^{\frac{ki}{2}-1} (z+i)^{-\frac{ki}{2}-1} dz.$$

Denn $\int_{C_1 + C_2} = \int_{C_2} + e^{2\pi i \cdot -\frac{ki}{2}} \int_{C_1} = y_k^2 + e^{\pi k} y_k^1$. Das Bild des Integrationsweges zeigt Fig. 2.

Werten wir nun das Integral aus! Führen wir zu diesem Behufe durch $z + i = u$ die neue unabhängige Veränderliche u ein, so folgt

$$2\pi i \, G_k(x) = e^{-ix} \int_L e^{xu} (u-2i)^{\frac{ki}{2}-1} u^{-\frac{ki}{2}-1} du,$$

wobei L den Integrationsweg in der u-Ebene bezeichnen soll, der in Fig. 3 eingezeichnet ist.

Einfach umgeformt ergibt dies weiter

$$2\pi i\, G_k(x) = e^{-ix}\int_L e^{xu}u^{-2}\left(1-\frac{2i}{u}\right)^{\frac{ki}{2}-1}du.$$

Setzen wir jetzt $u = \frac{v}{x}$, so wird

$$2\pi i\, G_k(x) = e^{-ix}x\int_L e^{v}v^{-2}\left(1-\frac{2ix}{v}\right)^{\frac{ki}{2}-1}dv,$$

wobei L auch als Integrationsweg in der v-Ebene gewählt werden darf, da mit $x > 0$ der transformierte Weg aus L durch eine Ähnlichkeits-

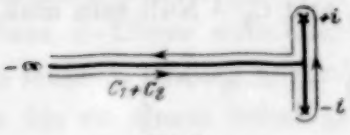


Fig. 2.

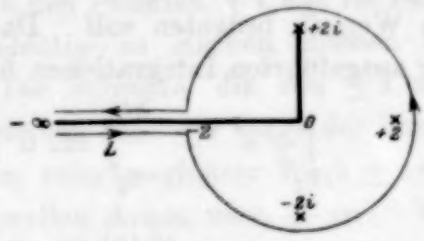


Fig. 3.

transformation vom Nullpunkt aus hervorgehoben würde. Da nun L immer so verschoben werden kann, daß $2x < |v|$ auf dem ganzen Wege L erfüllt ist, folgt durch Reihenentwicklung

$$2\pi i\, G_k(x) = e^{-ix}x\int_L e^{v}v^{-2}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\binom{\frac{ki}{2}-1}{n}\left(\frac{2ix}{v}\right)^n dv.$$

Da der Integrationsweg ins Unendliche reicht, darf man nicht ohne weiteres gliedweise integrieren. Man kann jedoch den Integrationsweg in Stücke zerlegen, für die einzelnen Stücke Summation und Integration vertauschen und eine Majorante der so erhaltenen Doppelsumme aufstellen. So ergibt sich daher

$$G_k(x) = \frac{1}{2\pi i}e^{-ix}x\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n\binom{\frac{ki}{2}-1}{n}(2ix)^n\int_L e^{v}v^{-2-n}dv.$$

Da nun $\frac{1}{2\pi i}\int_L e^{v}v^{-2-n}dv = \frac{1}{\Gamma(n+2)}$ ist*, folgt schließlich nach einigen Umformungen

$$G_k(x) = \frac{e^{-ix}}{2i}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n-1}(2ix)^n\,\frac{\Gamma\left(\frac{ki}{2}\right)}{\Gamma(n)\,\Gamma(n+1)\,\Gamma\left[\frac{ki}{2}-(n-1)\right]}.$$

* R. Courant und D. Hilbert, Methoden der mathematischen Physik, Bd. 1, S. 395. Berlin 1924.

Dieses im Nullpunkt verschwindende ganze transzendente Integral ist natürlich, wie sich auch aus der Definition $G_k = \Im(y_k^2)$ ergibt, rein reell, was durch Reihenentwicklung von e^{-ix} und nachheriges Ausmultiplizieren sofort folgt. Für $k = 0$ geht es, wie es sein muß, in $G_0(x) = \sin x$ über.

Selbstverständlich erhält man das gleiche Resultat auch mit Hilfe der Methode der Integration durch Reihen. Da die determinierende Fundamentalgleichung von (1) $\varrho(\varrho - 1) = 0$ die Wurzeln $\varrho = 1$ und $\varrho = 0$ besitzt, wird das in Reihenform darstellbare Integral von (1) sich in der Form $x g(x)$ darstellen lassen, wo $g(x)$ eine ganze transzendente Funktion bedeutet. Wir machen daher den Ansatz

$$y = a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \cdots$$

und erhalten als Rekursionsformel zur Berechnung der Koeffizienten

$$n(n+1) a_{n+1} + a_{n-1} - k a n = 0.$$

Die Berechnung der ersten Koeffizienten liefert die Reihenentwicklung

$$y = a_1 \left[x + \frac{k}{2} x^2 + \left(\frac{k^2}{12} - \frac{1}{6} \right) x^3 + \cdots \right],$$

was mit $a_1 = 1$ mit $G_k(x)$ identisch ist.

Schließlich noch eine Bemerkung. Wir haben $G_k(x)$ als $\Im[y_k^2(x)]$ eingeführt. Natürlich erhalten wir in $\Re[y_k^2(x)] = L_k(x)$ auch eine Lösung von (1), die zusammen mit $G_k(x)$ ein vollständiges Fundamentalsystem von (1) bildet, da die Substitutionsdeterminante, die y_k^1 und y_k^2 in G_k und L_k überführt, nicht verschwindet. Doch ist L_k für die bisherigen physikalischen Anwendungen von (1) ohne Interesse. Umgekehrt erhält man

$$y_k^2 = L_k + i G_k$$
$$\overline{y_k^2} = L_k - i G_k,$$

so daß sich y_k^2, L_k und G_k wie die Exponentialfunktion, der Kosinus und der Sinus verhalten. Physikalisch entspricht diesem Verhalten in Einklang mit den Anwendungen bei kugelsymmetrischen Problemen die Veranschaulichung von y_k^1, y_k^2 und G_k durch eine konvergierende, divergierende und eine stehende Welle.

§ 2. Zweite Integraldarstellung. Es soll nun eine zweite Integraldarstellung gegeben werden, die zur expliziten Aufstellung des in den wellenmechanischen Anwendungen benötigten Integrals führt, das

im Unendlichen einer nach außen laufenden Welle entspricht*. Zu diesem Behufe führen wir in (1)

$$y'' + \left(1 - \frac{k}{x}\right) y = 0$$

durch $y = e^{\pm i x} x^{\mp \frac{ki}{2}} \varphi$ die neue abhängige Veränderliche φ und durch $x = \pm \frac{it}{2}$ die neue unabhängige Veränderliche t ein. (1) geht über in

$$t^2 \varphi'' \mp k i t \varphi' + \frac{ki}{2}\left(\frac{ki}{2} \pm 1\right) - t^2 \varphi' = 0.$$

Als Lösung setzen wir nun ein Mellin-Barnessches Integral** an, das eine analytische Funktion von t darstellt***:

$$\varphi = \int_{-\infty i}^{\infty i} \Gamma(s)\, \Gamma\left(-s \pm \frac{ki}{2}\right) \Gamma\left(-s \pm \frac{ki}{2} + 1\right) t^s\, ds.$$

Den Integrationsweg und die durch Kreuze eingezeichneten Pole des Integranden zeigt Fig. 4a und 4b, wobei 4a dem oberen und 4b dem unteren Vorzeichen des Integranden entspricht.

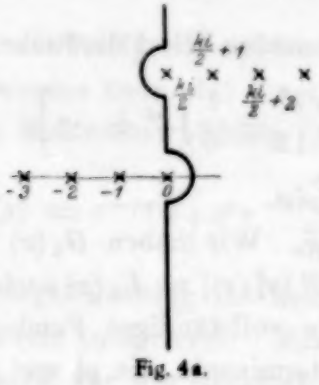


Fig. 4a.

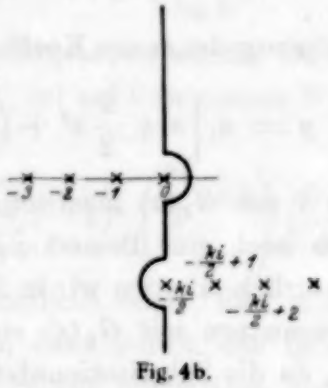


Fig. 4b.

Geht man mit diesem Ansatz für φ in die Differentialgleichung ein, so erhält man

$$\int_{-\infty i}^{\infty i} \Gamma(s)\, \Gamma\left(-s \pm \frac{ki}{2}\right) \Gamma\left(-s \pm \frac{ki}{2} + 1\right) \left[s(s-1)\, t^s \mp k i s t^s + \frac{ki}{2}\left(\frac{ki}{2} \pm 1\right) t^s \pm s t^{s+1}\right] ds = \int_{-\infty i}^{\infty i} \Gamma(s)\, \Gamma\left(-s \pm \frac{ki}{2} + 1\right) \Gamma$$

$$\left(-s \pm \frac{ki}{2} + 2\right) t^s\, ds - \int_{-\infty i}^{\infty i} \Gamma(s+1)\, \Gamma\left(-s \pm \frac{ki}{2}\right) \Gamma\left(-s \pm \frac{ki}{2} + 1\right) t^{s+1} ds$$

$$= \left(\int_{-\infty i}^{\infty i} - \int_{1-\infty i}^{1+\infty i}\right) \Gamma(s)\, \Gamma\left(-s \pm \frac{ki}{2} + 1\right) \Gamma\left(-s \pm \frac{ki}{2} + 2\right) t^s\, ds = 0,$$

* Vgl. dazu bereits L. W. Nordheim, l. c.

** E. T. Whittaker and G. N. Watson, A course of modern analysis. 4th Ed., S. 343. Cambridge 1927.

*** Ebenda, S. 344.

da, wie aus Fig. 5 zu ersehen, zwischen den Integrationskurven kein Pol des Integranden des letzten Integrals liegt und besagter Integrand mit

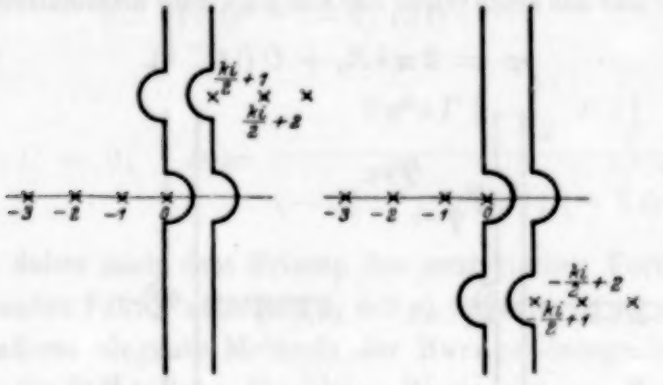


Fig. 5a. Fig. 5b.

$|s| \to \infty$ gegen Null geht. Nach dem Cauchyschen Integralsatz verschwindet daher das letzte Integral.

Um Anschluß an die im vorigen Paragraphen definierten Funktionen y_k^1 und y_k^2 zu gewinnen, suchen wir zunächst die asymptotische Darstellung von φ für große Werte von t. Es sei N eine positive große Zahl Wir ziehen in der s-Ebene die Gerade $\Re(s) = -N - \frac{1}{2}$ und betrachten ein Rechteck, dessen Ecken $\pm \xi i$ und $-N - \frac{1}{2} \pm \xi i$ sind, wobei ξ als positiv und groß vorausgesetzt wird. Nach dem Cauchyschen Integralsatz ist nun

$$\int_{-\xi i}^{\xi i} + \int_{\xi i}^{-N-\frac{1}{2}+\xi i} + \int_{-N-\frac{1}{2}+\xi i}^{-N-\frac{1}{2}-\xi i} + \int_{-N-\frac{1}{2}-\xi i}^{-\xi i} = 2\pi i \sum_{n=0}^{N} R_n,$$

wo R_n das Residuum des Integranden bei $s = -n$ bedeutet. Da nun die beiden Integrale $\int_{\xi i}^{-N-\frac{1}{2}+\xi i}$ und $\int_{-N-\frac{1}{2}-\xi i}^{-\xi i}$ mit $\xi \to \infty$ gegen Null gehen, da der Integrand auf dem ganzen Integrationsweg gegen Null geht, wird

$$\int_{-\infty i}^{\infty i} \Gamma(s)\,\Gamma\left(-s \pm \frac{ki}{2}\right)\Gamma\left(-s \pm \frac{ki}{2} + 1\right) t^s\,ds = 2\pi i \sum_{n=0}^{N} R_n + \int_{-N-\frac{1}{2}-\infty i}^{-N-\frac{1}{2}+\infty i}$$

Daraus ergibt sich*

$$\varphi = 2\pi i \sum_{n=0}^{N} R_n + O\left(|t|^{-N-\frac{1}{2}}\right)^{**},$$

oder, wenn wir nur das erste Glied der Entwicklung beibehalten (vgl. Fig. 6),

$$\varphi = 2\pi i R_0 + O\left(|t|^{-\frac{1}{2}}\right).$$

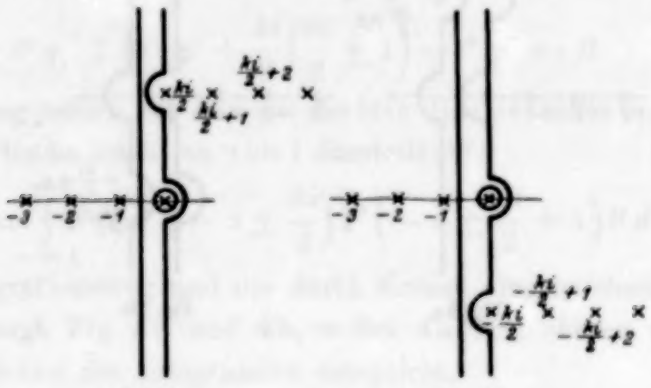


Fig. 6a. Fig. 6b.

Daraus folgt,

$$\varphi = 2\pi i \Gamma\left(\pm\frac{ki}{2}\right)\Gamma\left(\pm\frac{ki}{2}+1\right) + O\left(|t|^{-\frac{1}{2}}\right),$$

oder

$$y_{\mathrm{I}} = e^{ix}x^{-\frac{ki}{2}}\left[2\pi i\,\Gamma\left(\frac{ki}{2}\right)\Gamma\left(\frac{ki}{2}+1\right) + O\left(|t|^{-\frac{1}{2}}\right)\right]$$

$$y_{\mathrm{II}} = e^{-ix}x^{\frac{ki}{2}}\left[2\pi i\,\Gamma\left(-\frac{ki}{2}\right)\Gamma\left(-\frac{ki}{2}+1\right) + O\left(|t|^{-\frac{1}{2}}\right)\right].$$

Da nun einerseits

$$y_{\mathrm{I}} = A\,y_k^1 + B\,y_k^2$$
$$y_{\mathrm{II}} = C\,y_k^1 + D\,y_k^2$$

gelten muß, andererseits die asymptotischen Entwicklungen von y_k^1 und y_k^2 für große Werte des Argumentes x bei Beschränkung auf das erste Glied lauten***:

$$y_k^1(x) = \frac{1}{\pi}\,e^{ix}x^{-\frac{ki}{2}}(-1)^{\frac{ki}{2}}\,(e^{-\pi k}-1)\,\Gamma\left(\frac{ki}{2}\right)(2i)^{-\frac{ki}{2}-1}$$

$$y_k^2(x) = \frac{1}{\pi}\,e^{-ix}x^{\frac{ki}{2}}(-1)^{-\frac{ki}{2}}\,(e^{\pi k}-1)\,\Gamma\left(-\frac{ki}{2}\right)(-2i)^{\frac{ki}{2}-1},$$

---

* Betreffend die Abschätzung des Integrals auf der rechten Seite siehe Whittaker-Watson, l. c. S. 344.

** Unter $O\,[f(t)]$ wird eine Funktion $g\,(t)$ verstanden, für die der Quotient $\frac{g}{f}$ bei wachsendem Argument beschränkt bleibt.

*** L. Schlesinger, l. c. S. 210.

folgt einerseits

$$A = \frac{2\pi^2 i\, \Gamma\left(\frac{ki}{2}+1\right)}{(-1)^{\frac{ki}{2}}\,(e^{-\pi k}-1)\,(2i)^{-\frac{ki}{2}-1}}; \quad B = 0$$

andererseits

$$C = 0; \quad D = \frac{2\pi^2 i\, \Gamma\left(-\frac{ki}{2}+1\right)}{(-1)^{-\frac{ki}{2}}\,(e^{\pi k}-1)\,(-2i)^{\frac{ki}{2}-1}}.$$

Es ist daher nach dem Prinzip der analytischen Fortsetzung bis auf einen konstanten Faktor einesteils y_I mit y_k^1, andernteils y_{II} mit y_k^2 identisch.

Die äußerst elegante Methode der Barnes-Integrale gestattet aber gleichzeitig die Darstellung für kleine Werte von x. Zu diesem Behufe schlagen wir auf der rechten Seite der imaginären Achse der s-Ebene einen Halbkreis vom Radius N und betrachten die negative Summe der Integrale

$$-\left(\int_{Ni}^{-Ni} + \int_K\right) = \int_{-\infty i}^{\infty i} - \left(\int_{-\infty}^{-Ni} + \int_K + \int_{Ni}^{\infty i}\right) = -2\pi i \sum R,$$

wo $\sum R$ die Summe der Residuen in den Polen des Integranden, welche in der rechten Halbebene der s-Ebene liegen, bedeuten. Lassen wir nun den Radius des Halbkreises gegen ∞ konvergieren, so verschwinden die drei eingeklammerten Integrale und man erhält

$$\varphi = \int_{-\infty i}^{\infty i} = -2\pi i \sum R.$$

Nun ist $\pm\frac{ki}{2}$ ein einfacher Pol des Integranden. Sein Residuum beträgt $-\Gamma\left(\pm\frac{ki}{2}\right) t^{\mp\frac{ki}{2}}$. Alle anderen Pole sind zweifache Pole. Mit Hilfe der Relation $\Gamma(z)\,\Gamma(1-z) = \frac{\pi}{\sin \pi z}$ geht der Integrand über in

$$\frac{-\pi^2\,\Gamma(s)}{\sin^2\pi\left(s \mp \frac{ki}{2}\right)\cdot \Gamma\left(s \mp \frac{ki}{2}+1\right)\Gamma\left(s \mp \frac{ki}{2}\right)}.$$

Da nun aus der bekannten Reihenentwicklung von

$$\pi \operatorname{cotg} \pi z = \frac{1}{z} + \sum_{n=-\infty}^{\infty}{}' \left(\frac{1}{z-n} + \frac{1}{n}\right)$$

(der Strich am Summenzeichen bedeutet, daß $n = 0$ auszulassen ist) durch einmalige Differentiation

$$\frac{\pi^2}{\sin^2 \pi z} = \sum_{n=-\infty}^{\infty}{}' \frac{1}{(z-n)^2}$$

folgt, berechnet sich mit der Abkürzung

$$\frac{\Gamma(s)}{\Gamma\left(s \mp \frac{ki}{2} + 1\right)\Gamma\left(s \mp \frac{ki}{2}\right)} = f$$

aus

$$\frac{1}{\left(s \mp \frac{ki}{2} - n\right)^2}\left[f(s)_{\pm \frac{ki}{2}+n} + f'(s)_{\pm \frac{ki}{2}+n}\left(s \mp \frac{ki}{2} - n\right) + \cdots\right]$$

das Residuum in den zweifachen Polen

$$\pm \frac{ki}{2} + n \quad \text{zu} \quad -\left(\frac{df}{ds}\right)_{\pm \frac{ki}{2}+n}$$

Daraus findet man

$$\varphi = 2\pi i\,\Gamma\left(\pm\frac{ki}{2}\right)\left\{t^{\pm\frac{ki}{2}} + \sum_{n=1}^{\infty}\left[\frac{d}{ds}\frac{\Gamma(s)\,t^s}{\Gamma\left(s \mp \frac{ki}{2}\right)\Gamma\left(s \mp \frac{ki}{2}+1\right)\Gamma\left(\pm\frac{ki}{2}\right)}\right]_{s=\pm\frac{ki}{2}+n}\right\}$$

$$= 2\pi i\,\Gamma\left(\pm\frac{ki}{2}\right)t^{\pm\frac{ki}{2}}\left\{1 + \sum_{n=1}^{\infty}\left[\frac{d}{dz}\frac{\Gamma\left(z \pm \frac{ki}{2}\right)t^z}{\Gamma(z)\,\Gamma(z+1)\,\Gamma\left(\pm\frac{ki}{2}\right)}\right]_{z=n}\right\}.$$

Führt man die angezeigten Differentiationen aus und benutzt dabei die bekannten Relationen für die Γ-Funktion*

$$\left[\frac{d}{dz}\Gamma\left(z \pm \frac{ki}{2}\right)\right]_{z=n} = \Gamma\left(n \pm \frac{ki}{2}\right)$$

$$\cdot\left[\frac{1}{\pm\frac{ki}{2}} + \frac{1}{\pm\frac{ki}{2}+1} + \cdots + \frac{1}{\pm\frac{ki}{2}+n-1} + \frac{\Gamma'\left(\pm\frac{ki}{2}\right)}{\Gamma\left(\pm\frac{ki}{2}\right)}\right],$$

$$\left[\frac{d}{dz}\frac{1}{\Gamma(z+1)}\right]_{z=n} = \frac{1}{\Gamma(n+1)}\cdot\left[C - \left(\frac{1}{1} + \frac{1}{2} + \cdots + \frac{1}{n}\right)\right],$$

$$\left[\frac{d}{dz}\frac{1}{\Gamma(z)}\right]_{z=n} = \frac{1}{\Gamma(n)}\cdot\left[C - \left(\frac{1}{1} + \frac{1}{2} + \cdots + \frac{1}{n}\right) + \frac{1}{n}\right],$$

* R. Courant und D. Hilbert, l. c. S. 406.

worin C die Euler-Mascheronische Konstante 0,577 ... bedeutet, so erhält man, indem man wieder zur ursprünglichen Veränderlichen $x = \pm \frac{it}{2}$ zurückkehrt,

$$y_{\mathrm{I}} = 2\pi i\, \Gamma\left(\frac{ki}{2}\right)(-2i)^{\frac{ki}{2}}\, e^{ix}\left[1 + \sum_{n=1}^{\infty}(-2ix)^n\, a_n\left(\ln(2ix) + b_n\right)\right],$$

$$y_{\mathrm{II}} = 2\pi i\, \Gamma\left(-\frac{ki}{2}\right)(2i)^{-\frac{ki}{2}}\, e^{-ix}\left[1 + \sum_{n=1}^{\infty}(2ix)^n\, c_n\left(\ln(2ix) + d_n\right)\right],$$

worin

$$a_n = \frac{\Gamma\left(n + \frac{ki}{2}\right)}{\Gamma(n)\,\Gamma(n+1)\,\Gamma\left(\frac{ki}{2}\right)}$$

und

$$b_n = \frac{1}{\frac{ki}{2}} + \frac{1}{\frac{ki}{2}+1} + \cdots + \frac{1}{\frac{ki}{2}+n-1} + \frac{\Gamma'\left(\frac{ki}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{ki}{2}\right)} + \frac{1}{n} - 2\left(\frac{1}{1} + \frac{1}{2} + \cdots + \frac{1}{n}\right) + 2C,$$

$$c_n = \bar{a}_n \quad \text{und} \quad d_n = \bar{b}_n$$

bedeuten.

Daraus folgt schließlich durch Multiplikation mit $1/A$ bzw. $1/D$ endgültig

$$y_k^1(x) = \frac{1 - e^{-\pi k}}{\pi k}\, e^{ix}\left[1 + \sum_{n=1}^{\infty}(-2ix)^n\, a_n\left(\ln(-2ix) + b_n\right)\right],$$

$$y_k^2(x) = \frac{1 - e^{\pi k}}{\pi k}\, e^{-ix}\left[1 + \sum_{n=1}^{\infty}(2ix)^n\, c_n\left(\ln(2ix) + d_n\right)\right].$$

Selbstverständlich muß die im vorigen Paragraphen abgeleitete Relation $y_k^2 = -e^{\pi k}\,\overline{y_k^1}$ erfüllt sein, was auch tatsächlich der Fall ist, da

$$c_n = \bar{a}_n, \quad d_n = \overline{b_n} \quad \text{und} \quad -e^{\pi k}\frac{(1 - e^{-\pi k})}{\pi k} = \frac{1 - e^{\pi k}}{\pi k}$$

ist. Ferner sieht man, daß, wie es die allgemeine Theorie der Differentialgleichungen fordert, bis auf einen konstanten Faktor $e^{ix}\sum_{n=1}^{\infty} a_n(-2ix)^n$ mit dem im vorigen Paragraphen berechneten ganzen transzendenten Integral $G_k(x)$ identisch ist.

Das Integral $y_k^2(x)$ von (1) ist also offenbar das bei den wellenmechanischen Anwendungen gesuchte Integral, das einer im Unendlichen nach außen laufenden Welle entspricht.

§ 3. Asymptotische Näherungen bei großem Parameter und großem Argument*. Da in der wellenmechanischen Behandlung des radioaktiven α-Zerfalls asymptotische Darstellungen bei großem Parameter und gleichzeitig großem Argument benötigt werden, sollen diese noch mit Hilfe der Sattelpunktmethode berechnet werden. Dazu haben wir zunächst die in § 1 gegebene Integraldarstellung von y_k^1 und y_k^2 in eine passende Gestalt zu bringen. Es war y_k^1 definiert durch

$$y_k^1(x) = \frac{1}{\pi}\int_{C_1} e^{xz}(z-i)^{\frac{ki}{2}-1}(z+i)^{-\frac{ki}{2}-1}\,dz.$$

Dies schreiben wir nun folgendermaßen um

$$\pi\, y_k^1(x) = \int_{C_1} e^{xz}\left(\frac{z-i}{z+i}\right)^{\frac{ki}{2}}\frac{dz}{z^2+1} = \int_{C_1} e^{xz+\frac{ki}{2}\ln\frac{1+iz}{1-iz}}(-1)^{\frac{ki}{2}}\frac{dz}{z^2+1}.$$

Nun führen wir durch $z = \operatorname{tg}\tau$ die neue Integrationsveränderliche τ ein. Da $\ln\dfrac{1+iz}{1-iz} = 2i\operatorname{arctg} z = 2i\tau$ gilt, wird unser Integral

$$y_k^1(x) = \frac{(-1)^{\frac{ki}{2}}}{\pi}\int_{L_1} e^{x\operatorname{tg}\tau - k\tau}\,d\tau$$

und hat damit, indem wir noch $x = ak$ mit reellem $a > 0$ einführen, die passende Form:

$$y_k^1(x) = \frac{(-1)^{\frac{ki}{2}}}{\pi}\int_{L_1} e^{k(a\operatorname{tg}\tau - \tau)}\,d\tau.$$

Dabei bedeutet L_1 das Bild des Integrationsweges C_1 (siehe Fig. 1) in der τ-Ebene. Läuft nun z von $-\infty$ bis Null, so geht $\tau = \operatorname{arctg} z$ von $-\pi/2$ bis Null. Geht dann z von Null bis i, so läuft τ von Null bis $\infty\, i$. Da nun $\pm i$ Verzweigungspunkte unendlich hoher Ordnung der Riemannschen Fläche des $\operatorname{arctg} z$ sind und man bei einer positiven Umkreisung des Punktes i in ein Blatt der Riemannschen Fläche gelangt, dem Punkte mit um π größeren Argumentwerten entsprechen, so läuft, wenn z von i nach Null geht, τ von $\pi + \infty\, i$ nach π. Geht weiter z von Null nach $-\infty$, so läuft τ von π bis $\pi/2$. Man erhält also das in

* Vgl. dazu R. Courant und D. Hilbert, l. c. S. 435.

Fig. 7 dargestellte Ergebnis. Ebenso findet man den dem Weg C_2 entsprechenden Weg L_2.

Wir schreiben nun abkürzend für einen Augenblick $e^{k(a\,\mathrm{tg}\,\tau-\tau)} = e^{kf(\tau)}$.

Die Idee der Sattelpunktmethode besteht nun darin, den Integrationsweg so zu verschieben, daß $\Re(f(\tau))$ seinen Höchstwert annimmt und dann beiderseits möglichst rasch abfällt. An den Enden des Integrationsweges gilt ja $\Re(f(\tau)) \to -\infty$. Auf der Kurve schnellsten Falles ist aber $\Im(f(\tau))$ konstant. Wo also $\Re(f(\tau))$ seinen Höchstwert annimmt, ist die längs der Kurve genommene Ableitung des Real- und Imaginärteiles von $f(\tau)$ Null. In diesen „Sattelpunkten" muß also $f'(\tau) = 0$ sein. Der Integrationsweg muß also so verschoben werden, daß er durch denjenigen der Punkte $f'(\tau) = 0$, in dem $\Re(f(\tau))$ seinen Höchstwert annimmt, hindurchführt und dann längs Kurven schnellsten Falles, auf denen $\Im(f(\tau))$ konstant ist, ins Tal führt.

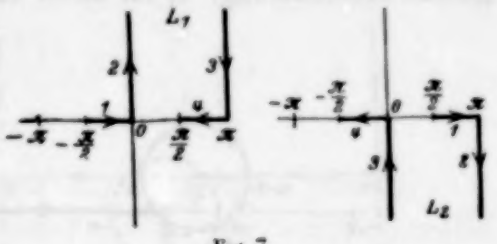


Fig. 7.

In unserem Falle ist $f(\tau) = a\,\mathrm{tg}\,\tau - \tau$. Zur Bestimmung der Sattelpunkte liefert dies $f'(\tau) = \dfrac{a}{\cos^2\tau} - 1 = 0$. Zerlegen wir noch $f(\tau)$ in Real- und Imaginärteil, so findet man mit $\tau = u + iv$

$$f(\tau) = a\,\frac{\sin 2u}{\cos 2u + \mathfrak{Cof}\,2v} - u + i\left(a\,\frac{\mathfrak{Sin}\,2v}{\cos 2u + \mathfrak{Cof}\,2v} - v\right).$$

Nun sind drei Fälle zu unterscheiden, je nachdem $a \lessgtr 1$ ist. Beginnen wir mit

1. $a < 1$. Setzen wir dann $a = \cos^2\alpha$, so haben wir die Sattelpunkte $\tau = \pm\alpha,\ \pm(\pi - \alpha)$. Die Sattelpunktskurven

$$a\,\frac{\mathfrak{Sin}\,2v}{\cos 2u + \mathfrak{Cof}\,2v} - v = \cos^2\alpha \cdot \frac{\mathfrak{Sin}\,0}{\cos\alpha + \mathfrak{Cof}\,0} - 0 = 0$$

bestehen aus der reellen Achse und je einem Zweig durch einen Sattelpunkt. Fig. 8 zeigt den Verlauf der Sattelpunktskurven, in der zugleich die Richtung wachsenden Realteils von $f(\tau)$ durch einen Pfeil eingetragen ist. Die aus Stücken $\Im(f) = 0$ zusammengesetzte, stark ausgezogene Kurve liefert den Integrationsweg für y_k^1, der sich bis auf einen beliebig weit nach oben gelegenen Teil, der einen beliebig kleinen Beitrag zum Integral liefert, in L_1 deformieren läßt. $\Re(f(\tau))$ hat seinen Höchstwert $\alpha - \sin\alpha\cos\alpha$ in $-\alpha$. Wir ersetzen nun L_1 durch das geradlinige Stück

von $-\alpha-\varepsilon$ bis $-\alpha+\varepsilon$ mit $\varepsilon = k^{-\frac{2}{5}}$. Der übrige Integrationsweg ergibt den Beitrag

$$\int_{-\frac{\pi}{2}}^{-\alpha-\varepsilon} + \int_{-\alpha+\varepsilon}^{\pi/2} = e^{k(\alpha-\sin\alpha\cos\alpha)} \cdot O\left(e^{-c_1 k \varepsilon^2}\right),$$

da ja der Betrag des Integranden höchstens gleich dem Werte ist, den er in den Punkten $-\alpha \pm \varepsilon$ besitzt, und für diese Punkte gilt die gegebene Abschätzung. c_1 ist dabei eine von ε bzw. k unabhängige positive

Fig. 8.

Konstante (das gleiche gilt für die nachfolgenden c_i). Auf dem geradlinigen Stück von $-\alpha-\varepsilon$ bis $-\alpha+\varepsilon$ gilt aber

$$|f(\tau) - (f(-\alpha) + \tfrac{1}{2} f''(-\alpha)(\tau+\alpha)^2)| < c_2 \varepsilon^3 = c_2 k^{-\frac{6}{5}};$$

da

$$f''(-\alpha) = -2\operatorname{tg}\alpha \quad \text{und} \quad e^{kf(\tau)} = e^{k\left(\alpha - \sin\alpha\cos\alpha - \operatorname{tg}\alpha(\tau+\alpha)^2\right)} e^{c_2 k^{-\frac{1}{5}}},$$

folgt

$$\int_{-\alpha-\varepsilon}^{-\alpha+\varepsilon} e^{kf(\tau)}\, d\tau = e^{k(\alpha-\sin\alpha\cos\alpha)} \cdot \int_{-\alpha-\varepsilon}^{-\alpha+\varepsilon} e^{-k\operatorname{tg}\alpha(\tau+\alpha)^2}\, d\tau \cdot \left(1 + O\left(k^{-\frac{1}{5}}\right)\right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{k\operatorname{tg}\alpha}} e^{k(\alpha-\sin\alpha\cos\alpha)} \cdot \int_{-\varepsilon\sqrt{k\operatorname{tg}\alpha}}^{\varepsilon\sqrt{k\operatorname{tg}\alpha}} e^{-u^2}\, du \cdot \left(1 + O\left(k^{-\frac{1}{5}}\right)\right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{k\operatorname{tg}\alpha}} e^{k(\alpha-\sin\alpha\cos\alpha)} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u^2}\, du \cdot \left(1 + O\left(e^{-c_3 k^{\frac{1}{5}}}\right)\right)\left(1 + O\left(k^{-\frac{1}{5}}\right)\right)$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{k\operatorname{tg}\alpha}}\, e^{k(\alpha-\sin\alpha\cos\alpha)} \cdot \left(1 + O\left(k^{-\frac{1}{5}}\right)\right).$$

Damit haben wir also

$$y_k^1 = e^{-\frac{\pi k}{2}} \sqrt{\frac{1}{\pi k\operatorname{tg}\alpha}}\, e^{k(\alpha-\sin\alpha\cos\alpha)} \cdot \left(1 + O\left(k^{-\frac{1}{5}}\right)\right).$$

Ebenso findet man

$$y_k^2 = -e^{\frac{\pi k}{2}} \sqrt{\frac{1}{\pi k \operatorname{tg}\alpha}}\, e^{k(\alpha - \sin\alpha\cos\alpha)} \cdot \left(1 + O\left(k^{-\frac{1}{5}}\right)\right) = -e^{\pi k}\, \overline{y_k^1}.$$

Bildet man nun $G_k = \Im(y_k^2) = \dfrac{e^{\pi k} y_k^1 + y_k^2}{2i}$, so erhält man Null. Dies ist auch ohne weiteres klar, da bei der Berechnung von y_k^1 bzw. y_k^2 die geradlinigen Stücke von $-\alpha - \varepsilon$ bis $-\alpha + \varepsilon$ in entgegengesetzter Richtung durchlaufen werden, die Beiträge zum Integral G_k also einander

Fig. 9.

aufheben. Wir müssen daher den in Fig. 9 stark ausgezogenen Integrationsweg wählen. Ersetzen wir $L_1 + L_2$ durch das geradlinige Stück von $\alpha - \varepsilon e^{\frac{\pi i}{2}}$ bis $\alpha + \varepsilon e^{\frac{\pi i}{2}}$, so erhalten wir

$$\begin{aligned} f(\tau) &= f(\alpha) + \frac{f''(\alpha)}{2!}(\tau-\alpha)^2 + c_1\varepsilon^3 \\ &= \sin\alpha\cos\alpha - \alpha + \operatorname{tg}\alpha\,(\tau-\alpha)^2 + c_1 k^{-\frac{6}{5}}, \end{aligned}$$

also

$$G_k = \frac{(-1)^{\frac{ki}{2}}}{2\pi i}\, e^{k(\sin\alpha\cos\alpha - \alpha)} \int_{\alpha - \varepsilon e^{\frac{\pi i}{2}}}^{\alpha + \varepsilon e^{\frac{\pi i}{2}}} e^{k \operatorname{tg}\alpha (\tau-\alpha)^2}\, d\tau \cdot O\left(e^{-c_2 k^{\frac{1}{5}}}\right)\left(1 + O\left(k^{-\frac{1}{5}}\right)\right).$$

Führen wir durch $\sqrt{k \operatorname{tg}\alpha}\,(\tau - \alpha) = e^{\frac{\pi i}{2}} u$ die neue Integrationsveränderliche u ein, so erhalten wir weiter

$$G_k = \frac{(-1)^{\frac{ki}{2}}}{2\pi i}\, e^{k(\sin\alpha\cos\alpha - \alpha)}\, \frac{e^{\frac{\pi i}{2}}}{\sqrt{k \operatorname{tg}\alpha}} \int_{-\varepsilon\sqrt{k\operatorname{tg}\alpha}}^{\varepsilon\sqrt{k\operatorname{tg}\alpha}} e^{-u^2}\, du \cdot \left(1 + O\left(k^{-\frac{1}{5}}\right)\right),$$

und daraus endgültig

$$G_k = \frac{e^{-\frac{\pi k}{2}}}{\sqrt{4\pi k \operatorname{tg}\alpha}}\, e^{k(\sin\alpha\cos\alpha - \alpha)} \cdot \left(1 + O\left(k^{-\frac{1}{5}}\right)\right).$$

Schließlich sei noch der Übergang zu $a \to 0$ erwähnt. Da

$$\cos^2\alpha = a = \frac{x}{k},$$

erhalten wir

$$\cos\alpha = \pm\sqrt{\frac{x}{k}}, \quad \alpha = \frac{\pi}{2} \mp \sqrt{\frac{x}{k}}, \quad \sin\alpha = 1, \quad \operatorname{tg}\alpha = \frac{1}{\pm\sqrt{\frac{x}{k}}},$$

also

$$y_k^1 \to e^{-\frac{\pi k}{2}} \sqrt{\frac{1}{\pi k}} \sqrt[4]{\frac{x}{k}}\, e^{k\left(\frac{\pi}{2} \mp \sqrt{\frac{x}{k}} \mp \sqrt{\frac{x}{k}}\right)} = \frac{\sqrt[4]{x}}{\sqrt{\pi k^{\frac{3}{2}}}} e^{\mp 2\sqrt{kx}}.$$

Dasselbe Resultat erhält man nun in bekannter Weise aus der Differentialgleichung selbst. Denn gehen wir mit dem Ansatz

$$y = e^{k^\lambda g_0 + k^{\lambda-\mu} g_1 + \cdots}$$

in die Differentialgleichung (1) ein, so finden wir

$$k^\lambda g_0'' + \cdots + k^{2\lambda} g_0'^2 + 2\, k^{2\lambda-\mu} g_0' g_1' + \cdots + 1 - \frac{k}{x} = 0.$$

Daraus folgt zunächst

$$\lambda = \frac{1}{2}, \quad g_0'^2 = \frac{1}{x}.$$

Dann

$$\mu = \frac{1}{2}; \quad 2 g_0' g_1' + g_0'' = 0; \quad g_1' = -\frac{1}{2}\frac{g_0''}{g_0'}; \quad g_1 = -\frac{1}{2}\ln g_0' = -\ln\sqrt{g_0'}.$$

Also erhalten wir

$$y = e^{\pm\sqrt{k}\int\frac{1}{\sqrt{x}}dx - \ln\sqrt{g_0'}} = \sqrt[4]{x}\, e^{\mp 2\sqrt{kx}},$$

mithin das gleiche Ergebnis.

2. Ist $a = 1$, so verschwindet im Sattelpunkt $\tau = 0$ auch noch $f''(0) = 0$. Es laufen daher durch den Sattelpunkt drei Sattelpunktskurven $\dfrac{\mathfrak{Sin}\, 2v}{\cos 2u + \mathfrak{Cof}\, 2v} - c = 0$, von denen eine wieder die reelle Achse ist. Fig. 10 zeigt den Verlauf der Sattelpunktskurven, in der wieder zugleich die Richtung wachsenden Realteiles von $f(\tau)$ durch einen Pfeil eingetragen ist. Die stark ausgezogene Kurve liefert wieder den Integrationsweg für y_k^1. $\Re\left(f(\tau)\right)$ hat seinen Höchstwert Null im Sattelpunkt $\tau = 0$. Da die krummlinigen Sattelpunktskurven unter 60^0 in

den Sattelpunkt hineinlaufen, ersetzen wir den Integrationsweg durch ein geradliniges Stück von $-\varepsilon$ bis 0 und durch ein um $\pi/3$ gegen die

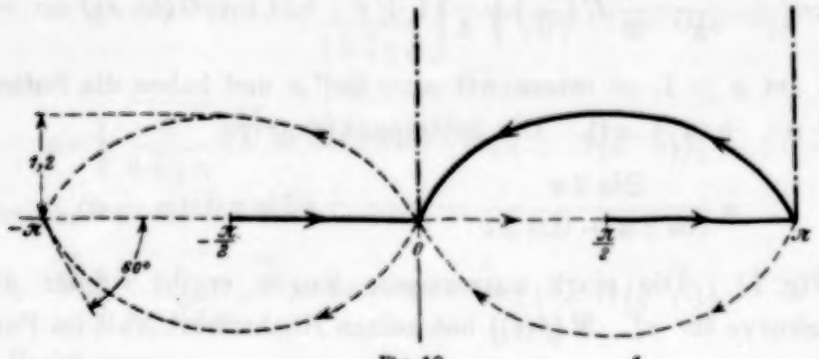


Fig. 10.

reelle Achse geneigtes geradliniges Stück der Länge $\varepsilon = k^{-\frac{1}{4}}$. Auf unseren beiden geradlinigen Stücken gilt aber

$$\left| f(\tau) - \frac{\tau^3}{3} \right| \leqq c_2 \varepsilon^5.$$

Wir erhalten daher

$$\int_{L_1} e^{k f(\tau)} d\tau = \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon e^{\frac{\pi i}{3}}} e^{k f(\tau)} d\tau + O\left(e^{-c_1 k^{\frac{1}{4}}}\right).$$

Da nun

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon e^{\frac{\pi i}{3}}} e^{k f(\tau)} d\tau = \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon e^{\frac{\pi i}{3}}} e^{\frac{k\tau^3}{3}} d\tau \,.\left(1 + O\left(k^{-\frac{1}{4}}\right)\right) = \int_{-\varepsilon}^{0} + \int_{0}^{\varepsilon e^{\frac{\pi i}{3}}},$$

folgt, wenn wir im ersten Integral durch $\tau = -\sqrt[3]{\frac{3}{k}}\, u$ und im zweiten durch $\tau = \sqrt[3]{\frac{3}{k}}\, e^{\frac{\pi i}{3}} u$ neue Integrationsveränderliche u einführen,

$$\sqrt[3]{\frac{3}{k}} \left(1 + e^{\frac{\pi i}{3}}\right) \int_0^{\infty} e^{-u^3} du \,.\left(1 + O\left(k^{-\frac{1}{4}}\right)\right)\left(1 + O\left(e^{-c_3 k^{\frac{1}{4}}}\right)\right)$$

oder endgültig

$$\sqrt[3]{\frac{3}{k}} \left(1 + e^{\frac{\pi i}{3}}\right) \frac{1}{3} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right)\left(1 + O\left(k^{-\frac{1}{4}}\right)\right).$$

Damit haben wir

$$y_k^1 = \frac{e^{-\frac{\pi k}{2}}}{\pi} \frac{1}{3} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) \sqrt[3]{\frac{3}{k}} \left(1 + e^{\frac{\pi i}{3}}\right)\left(1 + O\left(k^{-\frac{1}{4}}\right)\right).$$

Ebenso findet man

$$y_k^2 = -\frac{e^{+\frac{\pi k}{2}}}{\pi}\frac{1}{3}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)\sqrt[3]{\frac{3}{k}}\left(1+e^{-\frac{\pi i}{3}}\right)\left(1+O\left(k^{-\frac{1}{4}}\right)\right) = -e^{\pi k}\,\bar{y}_k^1.$$

3. Ist $a > 1$, so setzen wir $a = \mathfrak{Cof}^2\alpha$ und haben die Sattelpunkte $\tau = \pm\alpha i$, $\pm(\pi+\alpha i)$. Die Sattelpunktskurven

$$a\frac{\mathfrak{Sin}\,2v}{\cos 2u + \mathfrak{Cof}\,2v} - v = \pm\left(\mathfrak{Sin}\,\alpha\,\mathfrak{Cof}\,\alpha - \alpha\right)$$

zeigt Fig. 11. Die stark ausgezogene Kurve ergibt wieder die Integrationskurve für y_k^1. $\Re\left(f(\tau)\right)$ hat seinen Höchstwert Null im Punkte αi.

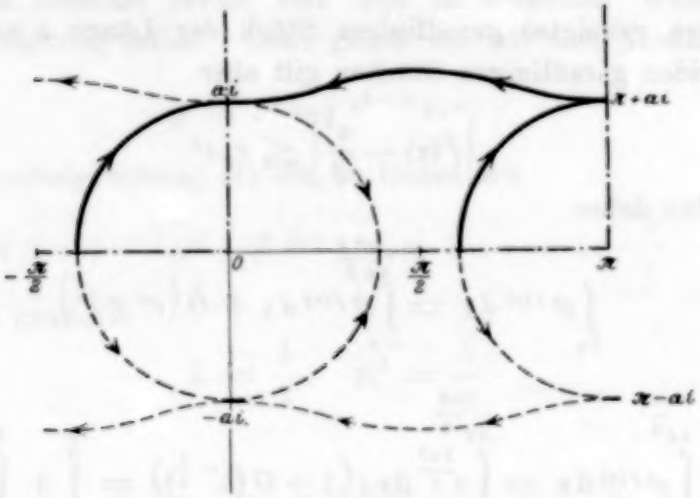


Fig. 11.

Wir ersetzen nun L_1 durch ein geradliniges Stück durch den Punkt αi, das um $\pi/4$ gegen die reelle Achse geneigt ist und von $\alpha i - \varepsilon e^{\frac{\pi i}{4}}$ bis $\alpha i + \varepsilon e^{\frac{\pi i}{4}}$ mit $\varepsilon = k^{-\frac{2}{5}}$ läuft. Wie im Fall 1 erhalten wir

$$\int_{L_1} e^{k f(\tau)}\,d\tau = e^{k f(\alpha i)}\int_{\alpha i - \varepsilon e^{\frac{\pi i}{4}}}^{\alpha i + \varepsilon e^{\frac{\pi i}{4}}} e^{\frac{k f''(\alpha i)}{2}(\tau-\alpha i)^2}\,d\tau\,.\left(1+O\left(k^{-\frac{1}{5}}\right)\right).$$

$$= e^{i k\left(\mathfrak{Sin}\,\alpha\,\mathfrak{Cof}\,\alpha - \alpha\right)}\int_{\alpha i - \varepsilon e^{\frac{\pi i}{4}}}^{\alpha i + \varepsilon e^{\frac{\pi i}{4}}} e^{i k\,\mathfrak{Tg}\,\alpha\,(\tau-\alpha i)^2}\,d\tau\,.\left(1+O\left(k^{-\frac{1}{5}}\right)\right)$$

Führen wir durch $\sqrt{k\,\mathfrak{Tg}\,\alpha}\,(\tau - \alpha i) = e^{\frac{\pi i}{4}} u$ die neue Integrationsveränderliche u ein, so erhalten wir

$$e^{ik(\mathfrak{Sin}\,\alpha\,\mathfrak{Cof}\,\alpha - \alpha)}\frac{e^{\frac{\pi i}{4}}}{\sqrt{k\,\mathfrak{Tg}\,\alpha}}\int_{-\varepsilon\sqrt{k\,\mathfrak{Tg}\,\alpha}}^{\varepsilon\sqrt{k\,\mathfrak{Tg}\,\alpha}} e^{-u^2}\,du\,.\left(1 + O\left(k^{-\frac{1}{5}}\right)\right)$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{k\,\mathfrak{Tg}\,\alpha}}\,e^{\frac{\pi i}{4}}\,e^{ik(\mathfrak{Sin}\,\alpha\,\mathfrak{Cof}\,\alpha - \alpha)}\left(1 + O\left(k^{-\frac{1}{5}}\right)\right),$$

und daher haben wir

$$y_k^1 = e^{-\frac{\pi k}{2}}\sqrt{\frac{1}{\pi k\,\mathfrak{Tg}\,\alpha}}\,e^{\frac{\pi i}{4}}\,e^{ik(\mathfrak{Sin}\,\alpha\,\mathfrak{Cof}\,\alpha - \alpha)}\left(1 + O\left(k^{-\frac{1}{5}}\right)\right).$$

Ebenso findet man

$$y_k^2 = -e^{\frac{\pi k}{2}}\sqrt{\frac{1}{\pi k\,\mathfrak{Tg}\,\alpha}}\,e^{-\frac{\pi i}{4}}\,e^{-ik(\mathfrak{Sin}\,\alpha\,\mathfrak{Cof}\,\alpha - \alpha)}\left(1 + O\left(k^{-\frac{1}{5}}\right)\right) = -e^{\pi k}\,\overline{y_k^1}.$$

Schließlich sei noch der Übergang zu $a \to \infty$ erwähnt. Da

$$\mathfrak{Cof}^2\,\alpha = a = \frac{x}{k},$$

erhalten wir

$$\mathfrak{Cof}\,\alpha = \sqrt{\frac{x}{k}}, \quad \mathfrak{Sin}\,\alpha = \sqrt{\mathfrak{Cof}^2\,\alpha - 1} = \sqrt{\frac{x}{k} - 1} = \sqrt{\frac{x}{k}}\left(1 - \frac{k}{2x}\right).$$

Ferner folgt

$$\frac{e^{\alpha}}{2} = \sqrt{\frac{x}{k}}$$

und daraus

$$\alpha = \frac{1}{2}\ln\frac{4x}{k}.$$

Außerdem wird $\mathfrak{Tg}\,\alpha = 1$. Setzen wir dies ein, so finden wir

$$y_k^1 \to \frac{(-1)^{\frac{ki}{2}}}{\sqrt{\pi k}}\,e^{\frac{\pi i}{4}}\,e^{ik\left(\frac{x}{k} - \frac{1}{2}\right) - \frac{ik}{2}\ln\frac{4x}{k}}$$

oder umgeformt unter Berücksichtigung, daß in der ganzen längs der negativ reellen Achse aufgeschnittenen Ebene für große k gilt

$$\Gamma\left(\frac{ki}{2}\right) = \sqrt{2\pi}\left(\frac{ki}{2}\right)^{\frac{ki-1}{2}}e^{-\frac{ki}{2}},$$

$$\pi y_k^1 = -e^{ix}x^{-\frac{ki}{2}}(-1)^{\frac{ki}{2}}\Gamma\left(\frac{ki}{2}\right)(2i)^{-\frac{ki}{2}-1}.$$

Dies ist aber mit der in § 2 angegebenen asymptotischen Darstellung für große x

$$\pi y_k^1 = e^{ix}x^{-\frac{ki}{2}}(-1)^{\frac{ki}{2}}(e^{-\pi k} - 1)\,\Gamma\left(\frac{ki}{2}\right)(2i)^{-\frac{ki}{2}-1},$$

wie es sein muß, identisch, da für große k das Glied $e^{-\pi k}$ gegen 1 gestrichen werden muß.

§ 4. Schließlich sei zum Schluß noch darauf aufmerksam gemacht, wie man rasch einen Überblick über die Form sämtlicher asymptotischer Darstellungen von (1) gewinnen kann. Da unsere Differentialgleichung (1) als Laplacesche Differentialgleichung vom Range 1 ist*, führt die Substitution** $y = e^{\int g(x)\,dx}$ auf eine Riccatische Differentialgleichung. Denn gehen wir mit diesem Ansatz in (1) ein, so erhalten wir, da

$$y' = g e^{\int g\,dx} \quad \text{und} \quad y'' = (g' + g^2)\, e^{\int g\,dx}$$

ist,

$$\frac{dg}{dx} = \frac{k}{x} - 1 - g^2.$$

Bedeutet nun λ einen Entwicklungsparameter und setzen wir $g = g_0 + \lambda g_1 + \cdots$, so erhalten wir weiter, wenn wir nur die Glieder höchster Größenordnung beibehalten,

$$g_0' + \cdots + g_0^2 + 2\lambda g_0 g_1 + \cdots + 1 - \frac{k}{x} = 0.$$

Nun sind drei Fälle zu unterscheiden. Beginnen wir mit erstens x endlich, k groß, so erhalten wir $g_0^2 = \frac{k}{x}$ und $g_0' + 2\lambda g_0 g_1 + 1 = 0$; daraus

$$g_0 = \pm\sqrt{\frac{k}{x}}, \quad \lambda g_1 = -\frac{1}{2}\frac{d}{dx}\ln g_0 - \frac{1}{2 g_0}$$

und daher

$$y = e^{\int g\,dx} = e^{\int \pm\sqrt{\frac{k}{x}}\,dx - \frac{1}{2}\ln g_0 - \int \pm\frac{1}{2}\sqrt{\frac{x}{k}}\,dx}$$

$$= \frac{1}{\sqrt[4]{\frac{k}{x}}}\, e^{\sqrt{k}\int \pm\frac{1}{\sqrt{x}}\,dx - \frac{1}{\sqrt{k}}\int \pm\frac{\sqrt{x}}{2}\,dx}$$

oder endgültig

$$y \backsim \sqrt[4]{x}\, e^{\pm 2\sqrt{kx}},$$

also die bereits in § 3, 1 als Grenzfall angegebene Darstellung.

Ist zweitens x groß und gleichzeitig k groß, so erhalten wir

$$g_0^2 = \frac{k}{x} - 1 \quad \text{und} \quad g_0' + 2\lambda g_0 g_1 = 0;$$

* L. Schlesinger, l. c. S. 190.
** L. Schlesinger, l. c. S. 184.

daraus

$$g_0 = \pm \sqrt{\frac{k}{x} - 1}, \quad \lambda g_1 = -\frac{1}{2}\frac{d}{dx}\ln g_0$$

und daher

$$y = e^{\int \pm \sqrt{\frac{k}{x}-1}\, dx - \frac{1}{2}\ln g_0} = \frac{1}{\sqrt[4]{\frac{k}{x}-1}} e^{\int \pm \sqrt{\frac{k}{x}-1}\, dx}.$$

Nun sind zwei Unterfälle zu unterscheiden, je nachdem $\frac{k}{x} \gtrless 1$ ist. Ist $\frac{k}{x} > 1$, so setzen wir $\frac{k}{x} = \frac{1}{\cos^2 \alpha}$ und erhalten nach einigen Substitutionen und einer Integration

$$y \backsim \sqrt{\operatorname{ctg} \alpha}\, e^{\pm k(\alpha - \sin \alpha \cos \alpha)},$$

also eine mit der in § 3, 1 gegebenen Darstellung äquivalente.

Ist andererseits $\frac{k}{x} < 1$, so setzen wir $\frac{k}{x} = \frac{1}{\mathfrak{Cof}^2 \alpha}$ und finden

$$y \backsim \sqrt{\mathfrak{Ctg}\, \alpha}\, e^{\pm ik(\mathfrak{Sin}\, \alpha\, \mathfrak{Cof}\, \alpha - \alpha)},$$

also die in § 3, 3 gegebene Darstellung. Der Fall § 3, 2 ist natürlich auf diese Weise nicht zu erhalten.

Ist drittens x groß, k endlich, so erhalten wir

$$g_0^2 = -1 \quad \text{und} \quad g_0' + 2\lambda g_0 g_1 - \frac{k}{x} = 0;$$

daraus

$$g_0 = \pm i, \quad \lambda g_1 = -\frac{1}{2}\frac{d}{dx}\ln g_0 \pm \frac{k}{2ix}$$

und daher

$$y = e^{\int \pm i\, dx - \frac{1}{2}\ln g_0 \mp \int \frac{k}{2ix} dx}$$

oder endgültig

$$y \backsim e^{\pm ix} x^{\mp \frac{ki}{2}},$$

also die bereits in § 2 oder in § 3, 3 als Grenzfall angegebene Darstellung.

Selbstverständlich erhält man auf diese einfache Weise nicht die gerade bei den wellenmechanischen Anwendungen von (1) benötigten konstanten Faktoren vor den e-Potenzen, die für die Normierung eines Integrals von (1) wesentlich sind. Dazu müssen eben komplexe Integrale und die Sattelpunktmethode herangezogen werden.

Universität Wien, Institut für theoretische Physik.

Messung von Anregungsfunktionen im Heliumspektrum*.

Von **W. Hanle**, Halle a. d. S.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1929.)

Die optischen Anregungsfunktionen mehrerer Linien des Heliumspektrums werden in einem Bereich von der Anregungsspannung bis zu 450 Volt gemessen. Alle Linien zeigen ein Maximum der Ausbeute. Linien gleicher Serie haben ähnliche Anregungsfunktionen. Linien verschiedener Serien unterscheiden sich durch die Steilheit und die Lage des Maximums der Ausbeutekurve.

1. Einführung. Intensitätsmessungen von Spektrallinien sind in den letzten Jahren sehr häufig gemacht worden. Insbesondere haben mehrere Autoren** bei Helium gezeigt, in welcher Weise die Intensitäten der einzelnen Linien sich mit dem Druck, mit der Stromdichte usw. ändern. Diese Versuche sind insofern etwas unbefriedigend, als bei ihnen gleichzeitig zwei Faktoren geändert werden. Variiert man beispielsweise den Druck in einem Geisslerrohr, so ändert sich gleichzeitig die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, oder variiert man in einem einfachen Elektronenstoßrohr die Spannung, so ändert sich gleichzeitig die Stromdichte. Es ist jedoch wichtig, zu versuchen, die einzelnen Faktoren zu isolieren, z. B. den Druckeffekt von dem Einfluß der Elektronengeschwindigkeit zu trennen. Hier sollen Untersuchungen mitgeteilt werden, die bezweckten, den Einfluß der Elektronengeschwindigkeit zu isolieren. Die in Abhängigkeit der Elektronengeschwindigkeit gemessene Intensitätskurve einer Spektralkurve nennen wir optische Anregungsfunktion.

Schon früher haben Seeliger und Mitarbeiter versucht, aus Intensitätsbeobachtungen bei der Glimmlichtentladung auf Anregungsfunktionen zu schließen. Ferner haben Hughes und Lowe***, Udden und Jacobsen****, Bazzoni und Lay† Intensitätsmessungen bei Elektronenstoßanregung ausgeführt. Insbesondere kann man aus den Versuchen von Hughes und Lowe die Anregungsfunktionen einiger Heliumlinien in einem Geschwindigkeitsbereich von 40 bis 200 Volt entnehmen. Ihre

---

* Vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien in Leipzig 19. Januar 1929.

** J. Stark, Ann. d. Phys. **86**, 530, 1928; L. S. Ornstein, H. C. Burger und W. Kapuscinski, ZS. f. Phys. **51**, 34, 1928; M. G. Peteri und W. Elenbaas, ebenda **54**, 92, 1929.

*** A. Ll. Hughes und P. Lowe, Proc. Roy. Soc. (A) **104**, 408, 1923; Phys. Rev. **21**, 714, 1923; A. Ll. Hughes, Washington. Univ. Studies **11**, 117, 1924.

**** A. Udden und J. C. Jacobsen, Phys. Rev. **23**, 322, 1924.

† C. B. Bazzoni und J. T. Lay, ebenda, S. 327.

Ergebnisse dürften aber durch Raumladungserscheinungen beeinträchtigt gewesen sein, worauf in Ziffer 3 hingewiesen wird. Im folgenden werden Versuche beschrieben, in denen die Anregungsfunktionen der Linien des Heliumspektrums zwischen den Wellenlängen 7000 und 3800 und in einem Geschwindigkeitsbereich von der Anregungsspannung bis zu 450 Volt bestimmt wurden.

2. Versuchsanordnung. Als Lichtquelle wurde eine saubere Elektronenstoßanordnung benutzt. Große Mühe wurde auf die Konstruktion der Anregungsrohre verwandt. Da es zunächst zweifelhaft war, welcher Typ besonders geeignet sei, und es nützlich schien, sich von den geometrischen Versuchsbedingungen möglichst frei zu machen, wurden im ganzen elf verschiedene Rohre konstruiert. Allen gemeinsam war die Art des Aufbaues (s. Fig. 1): In einem Rohr von 50 bis 60 mm Durchmesser war ein Glühlampensockel S mit vier starken Drahtdurchführungen D eingeschmolzen (E). Als Führung für den Sockel diente eine kugelförmige Erweiterung K, die noch weitere Drahtdurchführungen d enthielt, je nach Bedarf ein bis drei Stück. Auf dem Glühlampensockel war die gesamte Elektronenstoßanordnung montiert. Sie bestand aus einer Äquipotentialoxydkathode (K) nach Hertz, einem mit Barium bedeckten Nickelblech von $3 \times 3\,\text{mm}^2$ Fläche, das durch zwei angeschweißte Wolframdrähte zum Glühen gebracht wurde. Ein dritter Wolframdraht an dem Nickelblech diente zur Potentialzuführung. In einigen Millimetern Abstand von der Kathode befand sich die erste Anode (A_1), ein rundes Nickelblech von etwa 3 cm Durchmesser, das in der Mitte entweder eine enge Bohrung oder ein weites, durch ein engmaschiges Netz bedecktes Loch besaß. In weiteren 5 mm Abstand war eine zweite Anode (A_2), ebenfalls ein Nickelblech von etwa 5 cm Durchmesser mit einer engen Bohrung oder einem netzbedeckten weiteren Loch. In 5 bis 10 mm Abstand davon befand sich die dritte Anode (A_3) aus Nickelblech mit einem sehr großen Loch und einem zylindrischen Hut (Z), in dem mehrere Netze ausgespannt waren. Die Elektronen wurden zunächst zwischen K und A_1 durch eine angelegte Spannung von etwa 60 Volt beschleunigt und erst zwischen A_1 und A_2 auf die gewünschte Geschwindigkeit gebracht, entweder durch Verzögerung

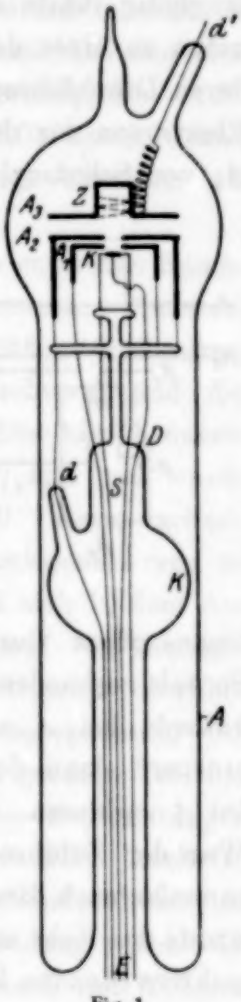


Fig. 1.

oder durch weitere Beschleunigung. Dann traten sie in einen feldfreien Raum zwischen den Platten A_2 und A_3. In dem mit A_3 verbundenen zylindrischen Käfig Z wurden die Elektronen aufgefangen. Die Netze darin verhinderten eine Rückdiffusion infolge Reflexion. Von dem Auffangkäfig führte ein durch Glasröhrchen isolierter Draht entweder nach unten zu einer der Durchführungen in dem Sockel oder zu einer besonderen Durchführung im oberen Teile des Rohres. Um vagabundierende Elektronen von der Auffangplatte abzuhalten, waren die Anoden A_1 und A_2 von Schutzzylindern umgeben, die die seitlich laufenden Elektronen abfingen. Die Stoßanordnung ragte in eine kugelförmige Erweiterung des Rohres, um die Störungen durch Wandladungen möglichst klein zu machen.

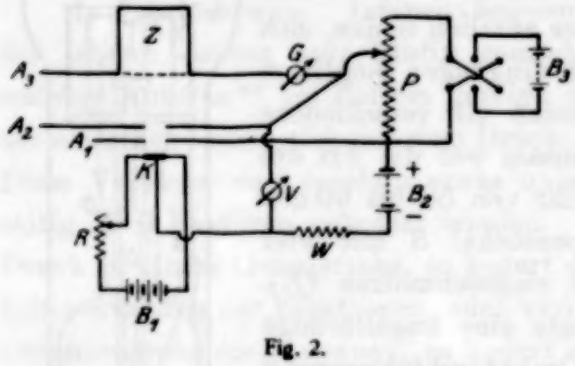


Fig. 2.

Die Oxydkathode mußte bei starker Belastung oftmals erneuert werden. Um dies möglichst bequem machen zu können, war der ganze Elektronenaufbau durch Nickelklemmen mit den Zuführungsdrähten des Sockels verbunden. Das Rohr wurde nach dem Schlechtwerden der Oxydkathode bei A aufgeschnitten, die Klemmen gelöst, die Oxydkathode erneuert, dann der Aufbau wieder zusammengesetzt und die Rohrteile bei A verblasen. Dies Verfahren konnte beliebig oft wiederholt werden. War der Zuführungsdraht zur Auffangplatte besonders eingeschmolzen, so mußte auch diese Einschmelzstelle jedesmal erneuert werden. Daraufhin wurde das Rohr an die Pumpe gesetzt, evakuiert, unter ständigem Pumpen mehrere Stunden bei 420° ausgeheizt und die Oxydkathode durch starkes Glühen formiert und entgast. Dann wurde meist ein Tropfen Quecksilber hineindestilliert und endlich mit Helium gefüllt. Zuletzt wurde von der Pumpe abgeschmolzen.

3. Besondere Vorsichtsmaßregeln. Wie betont, ist es nötig, bei der Variation der Elektronengeschwindigkeit alle anderen Versuchsbedingungen konstant zu halten. Daher sind folgende Vorsichtsmaßregeln zu treffen:

1. Freie Weglänge der Elektronen. Die Zahl der Stöße zwischen Elektronen und Atomen in einem gegebenen, zur Beobachtung gelangenden Volumenbereich muß definiert und konstant sein. Die Stoßzahl ist durch Gasdruck und Elektronendichte gegeben. Damit alle Stöße

unter genau bekannten Bedingungen erfolgen, darf es nicht vorkommen, daß ein Elektron zunächst bei einem Stoß Geschwindigkeit einbüßt und dann mit verminderter Energie einen zweiten Stoß ausführt. Es muß vielmehr seine freie Weglänge groß gegen den Gesamtweg sein, den es zurücklegt. Dies läßt sich entweder durch geringen Gasdruck oder durch kleine Dimensionierung der Elektrodenanordnung erreichen. Bei den hier benutzten Anregungsrohren war die Entfernung Elektronenquelle—Auffangplatte 1 bis 2 cm, der Heliumdruck je nachdem 0,01 bis 0,06 mm. Dies entspricht einer freien Weglänge der Elektronen zwischen 12 und 2 cm.

2. Stromdichte. Ist die Stromdichte zu groß, so entstehen Raumladungen, die das Potential des feldfreien Raumes verzerren. Andererseits kann man ein gewisses Minimum der Stromdichte nicht unterschreiten, da sonst das Leuchten des angeregten Heliums zu schwach und die Belichtungszeiten bei der Messung zu groß werden. Die hier benutzte Stromstärke im feldfreien Raume betrug gewöhnlich $^1/_2$ mA und wurde im Laufe der Messungen zwischen 10^{-5} Amp. und $2 \cdot 10^{-3}$ Amp. variiert, ohne daß eine wesentliche Änderung der Anregungsfunktionskurven zu bemerken war. Bei der Mehrzahl der Versuche befand sich in dem Anregungsrohr außer dem Heliumgas noch Quecksilberdampf von Zimmertemperatur. Die im feldfreien Raume durch Elektronenstoß oberhalb von 12 Volt, also noch weit unterhalb der Anregungsspannung des Heliums gebildeten Quecksilberionen kompensieren den geößten Teil der negativen Raumladungen. Bei einem anderen Teile der Beobachtungen wurde reines Heliumgas ohne Quecksilberbeimengung benutzt. Auch bei diesen Versuchen zeigte das scharfe Einsetzen des Heliumleuchtens bei der Anregungsspannung, daß die Störung durch Raumladung verhältnismäßig gering war. Zunächst scheint dies in Widerspruch mit früheren Elektronenstoßversuchen zu stehen, bei denen immer sehr starke Raumladungen auftraten, wenn hohe Stromdichten benutzt wurden, insbesondere unterhalb der Ionisierungsspannung des Füllgases. Die wesentlichste Verbesserung besteht unseres Erachtens darin, daß die Elektronen nicht direkt auf die gewünschte Geschwindigkeit gebracht, sondern zuerst auf etwa 60 Volt beschleunigt und dann wieder abgebremst werden. Da das beschleunigende Potential wesentlich größer als die Ionisierungsspannung der Quecksilber- und der Heliumatome ist, werden sehr viele positive Ionen gebildet und teilweise durch das zweite, für die Elektronen verzögernde und die Ionen beschleunigende Feld in den feldfreien Raum hineingezogen, wo sie die negative Raumladung der Elektronen aufheben.

Daß wirklich ein beträchtlicher Ionenstrom stattfindet, zeigten schon die Versuche von Hanle und Quarder*. Weiterhin wurde beobachtet, daß bei sehr hohen beschleunigenden Spannungen im feldfreien Raume Verhältnisse auftraten, die auf eine beträchtliche positive Raumladung schließen ließen. Durch geeignete Wahl der beschleunigenden Spannung unter Berücksichtigung der geometrischen Verhältnisse muß es also möglich sein, die negative Raumladung der Elektronen durch die positive Raumladung der Ionen gerade aufzuheben.

Bei den eingangs erwähnten Versuchen von Hughes scheint dies nicht der Fall gewesen zu sein, da die Intensitäten einiger Linien nicht mit der Stromdichte proportional anstiegen. Besonders auffällig verhielt sich die Linie 4713, die bei einer Erhöhung der Stromstärke auf das 2,5fache um das 5,1fache wuchs. Bei unseren Versuchen war die Intensität auch dieser Linie recht gut der Stromstärke proportional.

3. Kumulative Effekte. Statt auf direktem Wege können höhere Terme auch stufenweise angeregt werden durch doppelten Elektronenstoß oder kombinierte Energiezufuhr vermittelst Elektronenstoß- und Lichtanregung. Die Wahrscheinlichkeit für doppelte Elektronenstoßanregung wächst mit dem Quadrat der Stromdichte. Die hier benutzten Stromdichten waren verhältnismäßig groß. Ferner besitzt das Helium mehrere metastabile Terme, insbesondere ist der $2\,^3S_1$-Term sehr metastabil, und es ist zu erwarten, daß entsprechend der von Paschen und McCurdy nachgewiesenen Absorption und Fluoreszenz der Linien 10830 und 3889 im elektrisch angeregten Helium auch durch Elektronenstoß der $2\,^3S_1$-Term weiter angeregt werden kann. Um abzuschätzen, inwieweit diese kumulative Anregung unsere Resultate fälscht, wurden zwei Kontrollversuche ausgeführt. Erstens wurde die Intensität der Linie 3889 in Abhängigkeit von der Stromdichte geprüft und ziemlich gute Linearität erhalten, während kumulative Effekte eine quadratische Abhängigkeit erwarten lassen. Zweitens wurde die Lichtintensität auch unterhalb der Anregungsspannung beobachtet. Da man ziemlich sicher weiß, daß die maximale Ausbeute für Anregung der metastabilen Terme durch Elektronenstoß höchstens 1 Volt oberhalb der Anregungsspannung der Terme liegt, also in unserem Falle wesentlich unterhalb der Anregungsspannung der höheren Terme, wie ein Blick auf das Heliumtermschema zeigt, so darf man erwarten, daß kumulative Anregung besonders häufig gerade bei solchen Potentialen stattfindet, die wenig größer als die Anregungs-

* W. Hanle und B. Quarder, ZS. f. Phys. **54**, 819, 1929.

spannung des $2\,^3S_1$-Terms sind. Die durch kumulative Anregung verursachte Lichtemission müßte also bei etwa 20 Volt sehr stark sein. Tatsächlich tritt eine Lichtemission mehrerer Linien des Heliumspektrums auch unterhalb ihrer eigentlichen Anregungsspannung auf, sie ist aber so schwach, daß sie gegenüber dem intensiven Leuchten durch direkte Anregung oberhalb der Anregungsspannung praktisch vernachlässigt werden kann. Dies beweist, daß kumulative Effekte unsere Resultate nicht wesentlich gefälscht haben. Damit soll nicht gesagt sein, daß solche bei Elektronenstoßanregung nicht vorhanden sind. Im Gegenteil deuten Versuche, die bei höherem Gasdruck gemacht wurden, darauf hin, daß hierbei kumulative Effekte eine wesentliche Rolle spielen. Ihre Untersuchung wird einer späteren Arbeit vorbehalten.

4. Druck. Die Versuche von Wood und anderen Autoren über die Fluoreszenz des Quecksilberdampfes bei stufenweiser Anregung zeigen, daß die Intensitätsverteilung des Fluoreszenzlichtes sehr wesentlich vom Dampfdruck oder Beimischungen von Fremdgasen abhängt. Auch bei Elektronenstoßanregung sind diese Druckeffekte bekannt. Allerdings hat sich bei den meisten bisher publizierten Versuchen gleichzeitig mit dem Druck auch die Elektronengeschwindigkeit geändert. Immerhin wissen wir, daß wir die Umwandlung der starken grünen Heliumlinie 5016 in einem Geisslerrohr von niederem Heliumdruck in die gelbe Heliumlinie 5876 bei Erhöhung des Druckes im wesentlichen einem reinen Druckeffekt zuzuschreiben haben. Bei den Messungen der Anregungsfunktion kommt es darauf an, diese Druckeffekte möglichst zu vermeiden. Man sollte erwarten, daß unterhalb 0,05 mm Heliumdruck der Abstand der Atome und die freie Weglänge der Elektronen genügend groß sind, um alle Störungen auszuschließen.

Dies ist indessen nicht der Fall. Hughes hat beobachtet, daß die Intensität mehrerer Linien des Heliums bei Anregung mit 40 Volt-Elektronen auch zwischen 0,004 und 0,01 mm nicht druckproportional ist. Insbesondere zeigte die Linie 3965 bei Erhöhung des Druckes auf das 2,75fache eine Intensitätssteigerung um das 8,9fache. Eine Wiederholung dieses Versuchs mit unserer Elektronenstoßanordnung hat die Druckabhängigkeit dieser und einiger anderer Linien bestätigt. Allerdings war die Abhängigkeit nicht so stark wie bei Hughes*. Immerhin wäre es wünschenswert gewesen, den Druck noch um eine Zehnerpotenz zu erniedrigen, um unter absolut sauberen Bedingungen zu arbeiten. Dies

* Eine genaue Untersuchung der Druckabhängigkeit ist im hiesigen Institut im Gange.

war nicht möglich, da unter 0,01 mm die Intensität des Heliumleuchtens zu schwach war, um mit einigermaßen erträglichen Belichtungszeiten auszukommen. Daher wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Es wurde die Anregungsfunktion mit einem noch mit der Pumpenapparatur verbundenen Rohre gemessen und der Druck darin von 0,01 bis 0,05 mm variiert. Unter Berücksichtigung der Versuchsfehler stimmten die bei verschiedenen Drucken gemessenen Anregungsfunktionen der gleichen Linien überein. Man darf mit ziemlicher Sicherheit erwarten, daß bei einer weiteren Druckerniedrigung sich die Anregungsfunktion nicht geändert hätte, daß die hier mitgeteilten Messungen also die wirkliche Anregungsfunktion geben. Natürlich wäre es sehr wünschenswert, wenn später unter verbesserten Versuchsbedingungen die Anregungsfunktionen auch bei extrem niederem Druck untersucht würden. Insbesondere wird es nötig sein, zu so niederem Druck überzugehen, wenn man etwa die wahre Intensitätsverteilung im Heliumspektrum bei einer bestimmten Voltgeschwindigkeit messen will.

5. Struktur des Strahles. Die Struktur des Elektronenstrahls im feldfreien Raume ist nicht unabhängig von der Geschwindigkeit der Elektronen. Bei sehr kleinen Geschwindigkeiten verbreitert sich der Strahl meist ziemlich stark, wenn er aus dem Loch oder Netz herauskommt. Vergrößert man die Geschwindigkeit, so wird der Strahl schärfer. Bei sehr großen Geschwindigkeiten wurde meist eine weitere Verengung, in einigen Fällen wieder eine Verbreiterung beobachtet. Hält man die Stromstärke im feldfreien Raume konstant, so ändert sich dennoch die Stromdichte, wenn der Strahl seine Struktur ändert, und zwar wird mit wachsender Elektronengeschwindigkeit im allgemeinen die Stromdichte größer, damit auch das pro Volumenelement im feldfreien Raume ausgestrahlte Licht. Bildet man einen solchen Elektronenstrahl scharf auf den Spalt eines Spektrographen ab und mißt die Intensität der Spektrallinien, so wird ein Anstieg der Anregungsfunktion bei Vergrößerung der Spannung vorgetäuscht.

Man vermeidet diesen Fehler vollständig, wenn man auf die Zerlegung des Lichtes in einem Spektrographen verzichtet, den gesamten Strahl direkt auf eine Photozelle abbildet und die Intensität des Lichtes durch den Photostrom mißt. Auf diese Weise wurde früher die Anregungsfunktion der Linie 2537 von Quecksilber gemessen*. Eine spektrale Zerlegung war dabei nicht notwendig, da die gesamte Lichtemission in dem damals untersuchten Geschwindigkeitsbereich aus einer einzigen

* W. Hanle, Die Naturwissensch. **15**, 832, 1927.

Spektrallinie bestand. Handelt es sich nun um die Messung der Anregungsfunktionen der Linien eines ganzen Spektrums, so müßte man durch spezielle Farbfilter jede Linie isolieren und einzeln mit der Photozelle messen oder Photozellen von selektiver Empfindlichkeit benutzen. Diese Methode wäre bei einigen isoliert liegenden Heliumlinien, wie der roten Linie 6678 Å und der gelben 5876 möglich gewesen. Auf die Messung der Anregungsfunktion der im blauen und violetten gelegenen Heliumlinien hätte sie nicht angewandt werden können, da in diesem Spektralbereich die Linien sehr eng benachbart liegen. Hier sollte eine Methode ausgearbeitet werden, die die Bestimmung der Anregungsfunktion auch bei sehr linienreichen Elementen gestattet. Dann bleibt nur die Möglichkeit, das Licht spektral zu zerlegen und die Intensität photographisch zu fixieren. Diese Methode hat auch den großen Vorteil, daß man auf den Spektralphotogrammen gewissermaßen die Anregungsfunktionen der Linien eines ganzen Spektrums festgelegt hat. Man fertigt solche Spektralphotogramme unter Verwendung verschiedener Rohre und Variationen der Versuchsbedingungen an und kann sie dann nach Beendigung der Versuche untereinander vergleichen.

Um auch bei Benutzung eines Spektralapparats von Änderungen der Struktur des Elektronenstrahls möglichst frei zu sein, wurde der Strahl unscharf auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Der Intensitätsverlust ist erträglich. Eine ganz sichere Methode ist es indessen nicht. Sie wurde dann angewandt, wenn es darauf ankam, die Anregungsfunktion in einem kleineren Geschwindigkeitsbereich bis 150 Volt zu verfolgen. Für Messungen, die sich über einen größeren Geschwindigkeitsbereich erstreckten, wurde ein besonderer Rohrtyp gebaut, der unter Ziffer 4 beschrieben ist.

6. Selbstabsorption. Ebenso wie bei hohen Geschwindigkeiten die Gefahr der stufenweisen Anregung, ist auch die der Selbstabsorption der Linien, insbesondere von 3889, in elektrisch angeregten metastabilen Zuständen des Heliums groß. Die Zahl der metastabilen Atome nimmt ziemlich sicher bei hohen Spannungen ab und damit auch die Stärke der Absorption. Die Anregungsfunktion würde zu große Werte annehmen. Auch diese Selbstabsorption hätte sich durch eine Abhängigkeit der Anregungsfunktion von der Stromdichte bemerkbar machen müssen. Ferner durch eine Abhängigkeit von der Schichtdicke des leuchtenden Strahles bei Verwendung verschiedener Anregungsrohre. Beides war nicht der Fall. Unsere Resultate sind also nicht durch Selbstabsorption der Linien gefälscht.

7. Reflexion der Elektronen. Die Anregungsfunktion ist der Quotient der Lichtintensität und der Zahl der Stöße der Elektronen mit Atomen. Den Stößen proportional setzen wir die Zahl der durch den Stoßraum fliegenden Elektronen und diese messen wir durch den Galvanometerstrom, der über den Auffänger fließt. Es ist also nötig, daß alle Elektronen, die durch den feldfreien Raum laufen, aufgefangen werden. Nun wissen wir, daß schon bei mäßigen Geschwindigkeiten die Elektronen an Metallteilen teilweise reflektiert werden, und daß bei hohen Geschwindigkeiten die Reflexion sehr große Werte annehmen kann. Daher wurden die Elektronen in einem Käfig aufgefangen, der mit Netzen versehen war, um die Rückdiffusion zu verhindern. Bei Messungen, die sich bis zu hohen Geschwindigkeiten erstreckten, wurde eine besondere Anordnung benutzt, die unter Ziffer 4 beschrieben ist.

8. Vagabundierende Elektronen. Es kann unter Umständen vorkommen, daß Elektronen entweder direkt von der Oxydkathode oder nach Reflexion an der ersten Anode nach unten fliegen, durch ablenkende Zusammenstöße allmählich um die Anodenzylinder herumdiffundieren und auf die Auffangplatte gelangen. Werden diese vagabundierenden Elektronen mitgemessen, so wird der Quotient in der Anregungsfunktion zu groß und die Anregungsfunktion selbst zu klein gefunden. Bei hohen Geschwindigkeiten wird unter Umständen die ganze Kugel von einem matten Leuchten erfüllt, das von solchen vagabundierenden Elektronen herrührt. Dies kann jedoch nicht eintreten, wenn das Glasrohr ganz eng an den Schutzzylinder der Anode anliegt, wie das in Fig. 3 skizzierte und im folgenden beschriebene Rohr zeigt.

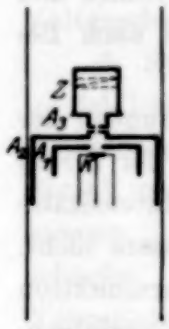


Fig. 3.

4. Spezieller Rohrtyp: Bei den zuerst beschriebenen Anregungsrohren konnte der leuchtende Strahl auf einer Strecke von nahezu 1 cm im feldfreien Raume beobachtet werden. Dabei trat unter Umständen eine merkliche Verbreiterung auf. Bei einem neuen Rohrtyp, der in Fig. 3 skizziert ist, verlief der aus einem engen Loche der zweiten Anode kommende Elektronenstrahl nur etwa 1 mm in dem feldfreien Beobachtungsraum und trat sofort in ein weiteres Loch in dem Auffangkäfig Z ein, ehe er sich merklich verbreitern konnte. Dieser kurze leuchtende Strahl wurde stark vergrößert auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Vorteilhaft bei dieser Anordnung ist auch, daß in Folge der engen Dimensionierung der Heliumdruck etwas größer gewählt werden konnte, als bei dem gewöhnlichen Rohrtyp. Der Auffangkäfig für die

Elektronen war sehr lang, damit die Elektronen bei der Reflexion an dem Nickelblech nicht in den feldfreien Raum zurückdiffundieren konnten, sondern sich im Käfig wie Lichtstrahlen im Hohlraum totliefen. Das Glasrohr schloß sehr eng an den äußeren Anodenzylinder an, um vagabundierenden Elektronen keinen Raum zum Durchdiffundieren zu geben. Dieser Rohrtyp wurde speziell bei denjenigen Messungen der Anregungsfunktion angewandt, welche sich bis zu 450 Volt erstreckten.

5. Meßanordnung. Die Intensitätsmessung wurde aus oben angeführten Gründen photographisch ausgeführt. Im ganzen wurden etwa 100 Aufnahmen gemacht, von denen jede einen Teil des Heliumspektrums bei acht bis zwölf verschiedenen Voltwerten wiedergab. Der Elektronenstrom wurde dabei durch Regulieren der Heizstromstärke konstant gehalten. Übrigens ändert sich der Elektronenstrom bei Änderung der Elektronengeschwindigkeit sehr wenig, denn die Spannung, die zwischen der Kathode und der ersten Anode die Elektronen zuerst beschleunigt, bleibt immer konstant, also laufen immer gleich viel Elektronen durch das erste und damit praktisch auch gleich viel Elektronen durch das zweite Loch in den feldfreien Raum hinein, unabhängig davon, wie das Potential der zweiten Anode, das heißt also die endgültige Geschwindigkeit der Elektronen beim Eintritt in den feldfreien Raum ist. Dies ist ein weiterer großer Vorteil der Elektronenstoßanordnung mit beschleunigendem und verzögerndem Felde.

Um die Schwärzung der Platte, die das Licht bewirkt, auf Intensität umrechnen zu können, wurde auf jeder Platte noch eine Aufnahme mit einem Stufenabschwächer gemacht. Als Lichtquelle diente hierbei ein Helium-Geißlerrohr, das so abgeschwächt wurde, daß die Belichtungszeit die gleiche war wie mit dem Anregungsrohr ohne Stufenabschwächer. Es wurde also nicht mit der Methode von Dorgelo gearbeitet. Erstens hätte man dann auf jeder Platte höchstens sechs Aufnahmen bei sechs verschiedenen Voltgeschwindigkeiten untergebracht, also immer nur einen kleinen Teil der Anregungsfunktionskurve messen können. Zweitens hätten die Belichtungszeiten für eine Aufnahme eine oder mehrere Stunden betragen, für eine zur Festlegung der Anregungsfunktion notwendige Serie ein oder mehrere Tage. So lange den Strom konstant zu halten, schien nicht gut möglich. Auch ist die Lebensdauer der Anregungsrohre bei großer Belastung begrenzt. Daher wurde auf die sonst bewährte Methode von Dorgelo verzichtet und die größere Ungenauigkeit des einfacheren Verfahrens mit Schwärzungsmarken in Kauf genommen. Dafür war es möglich, eine größere Zahl von Aufnahmen unter verschieden-

sten Bedingungen zu machen und dadurch den Genauigkeitsgrad wieder zu verbessern.

Der benutzte Spektralapparat war von Hilger und besaß ein Öffnungsverhältnis 1 : 10 und ein Rutherfordprisma, das bis 3700 Å durchlässig war. Als Plattenmaterial wurden Ilford Panchromatik, Braunsigel Perorto, Tizian und Lumière Opta-Platten benutzt, je nach der spektralen Lage und Intensität der zur Messung gelangenden Linien. Die Belichtungszeiten für eine Aufnahme betrugen 1 bis 30 Minuten, je nach der Güte der Rohre und der verwandten Stromstärke. Natürlich würde eine an und für sich mögliche Steigerung der Intensität um das Zwei- bis Fünffache und die Benutzung eines Spektralapparats von größerer

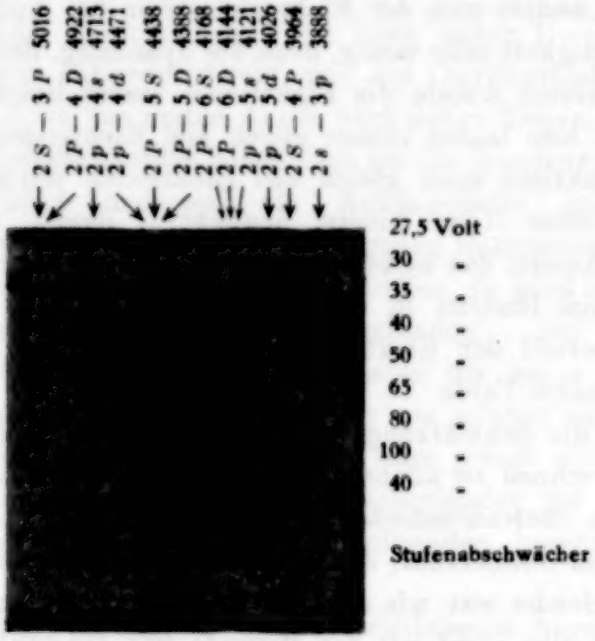


Fig. 4.

Lichtstärke es ermöglichen, entweder die Methode von Dorgelo anzuwenden oder die Intensität mit einer Photozelle zu messen. Man könnte die Meßgenauigkeit weit steigern und sicher noch sehr interessante Einzelheiten im Verlaufe der Anregungsfunktionen aufdecken.

Von den 100 Platten wurden die 40 besten ausgewertet. Die Photometrierung geschah meist mit einem im hiesigen Institut gebauten lichtelektrischen Photometer. Da die Heliumlinien ziemlich isoliert liegen, konnte der Spalt des Spektrographen weit geöffnet werden. Dann sind die Linien auf dem Photogramm breit, was die Einstellung im Photometer sehr erleichtert.

6. Ergebnisse. In Fig. 4 ist eines der so erhaltenen Spektrogramme wiedergegeben. Die Spannung wurde in neun Stufen variiert. Der Strom blieb konstant. Linien gleicher Serie sind durch gleiche Zeichen am unteren Teile des Spektrogramms kenntlich gemacht. Man sieht deutlich, daß manche Linien schon bei etwa 30 Volt ein Maximum der Schwärzung, also auch der Intensität haben und dann stark abfallen, während andere Linien in diesem Geschwindigkeitsbereich noch immer intensiver werden. Bei den mit Doppelpunkt bezeichneten Linien gleicher Serie fällt die Ähnlichkeit des Schwärzungsverlaufs, also der Anregungsfunktion, ohne weiteres ins Auge. Auf dem unteren Teile des Spektrogramms sind noch die Schwärzungsmarken zu sehen.

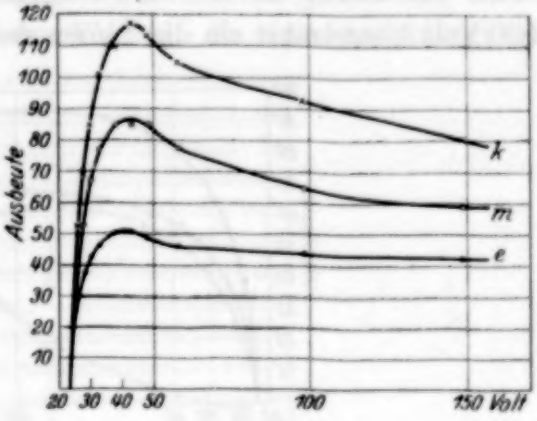


Fig. 5.
e 5048 $2P - 4S$
k 4438 $2P - 5S$
m 4168 $2P - 6S$

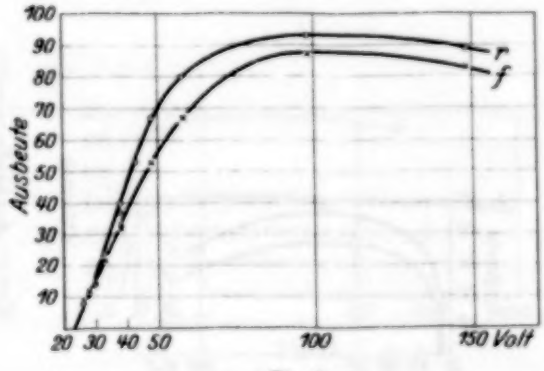


Fig. 6.
f 5016 $2S - 3P$
r 3964 $2S - 4P$

Der verschiedene Gang der Anregungsfunktionen zweier Linien läßt sich auch sehr leicht visuell beobachten. Nötig dazu ist nur ein Anregungsrohr von oben beschriebener Art. Am besten nimmt man, wenn es nicht auf große Sauberkeit, sondern auf günstige Beobachtungsmöglichkeit ankommt, Anoden mit dünnmaschigen Netzen, eine große mit Ba bedeckte Nickelkathode, die eine starke Elektronenemission gibt, und nicht zu niederen Heliumdruck, etwa 0,1 mm. Zur Beobachtung dient ein einfaches Spektroskop, wenn möglich mit nicht zu kleiner Lichtstärke. Geringe Dispersion und ein schwach vergrößerndes Okular sind günstig, da man dann besser das ganze Spektrum übersehen kann. Am deutlichsten ist der Unterschied zwischen der gelben Linie des Orthoheliums 5877 und der grünen Linie des Paraheliums 5016. Beide kommen ungefähr bei der gleichen Spannung heraus, da ihre Anregungsspannungen nicht sehr

verschieden sind. Die gelbe Linie wächst sehr schnell an, erreicht bei 35 Volt ein Maximum und fällt dann wieder ab. Die Intensität der grünen Linie steigt zunächst ununterbrochen langsam an. Erst bei etwa 100 Volt hat sie ein sehr flaches Maximum. Bei 60 Volt scheint sie schon wesentlich stärker als die gelbe Linie und bei Spannungen über 100 Volt überstrahlt sie die Linien des übrigen Spektrums und gibt dem

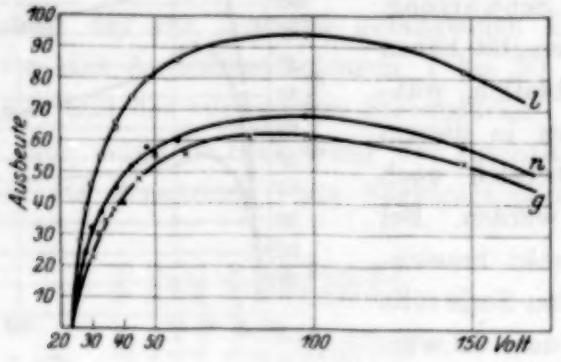


Fig. 7.
g 4922 $2P - 4D$
l 4388 $2P - 5D$
n 4144 $2P - 6D$

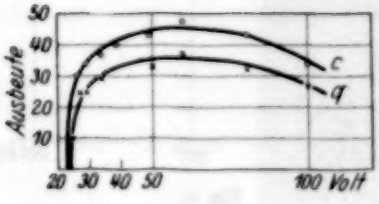


Fig. 8.
c 6678 $2P - 3D$
q 4009 $2P - 7D$

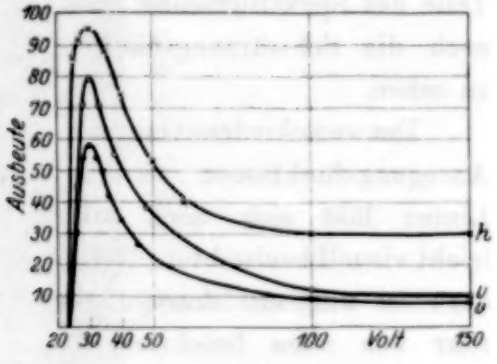


Fig. 9.
h 4713 $2p - 4s$
v 4121 $2p - 5s$
v 3867 $2p - 6s$

Heliumstoßleuchten die typische grüne Farbe. Das gelbe Leuchten eines Helium-Geißlerrohres von hohem Drucke hat man, wie erwähnt, einem Druckeffekt zuzuschreiben. Helium-Geißlerröhren, die nur wenig Helium enthalten, leuchten ebenfalls grün.

7. Auswertung der Ergebnisse. Die Meßergebnisse sind in den Fig. 5 bis 12 dargestellt. Als Abszisse ist die Voltgeschwindigkeit der Elektronen bis 150 Volt aufgetragen, als Ordinate die Intensität der Linien. Die gemessenen Voltwerte sind um das Kontaktpotential korrigiert. Durch visuelle Beobachtung wurde festgestellt, daß die gelbe und die

grüne Heliumlinie erstmalig bei 24,5 Volt auftrat, während ihre wahre Anregungsspannung 23 Volt ist. Die Differenz von 1,5 Volt ist durch Kontaktpotential verursacht. Diese Korrektion muß ja bei allen Elektronenstoßanregungsversuchen angebracht werden. Der Strom wurde bei allen Messungen konstant gehalten. Die Kurven geben also direkt die Lichtausbeute oder, mit anderen Worten, die optische Anregungs-

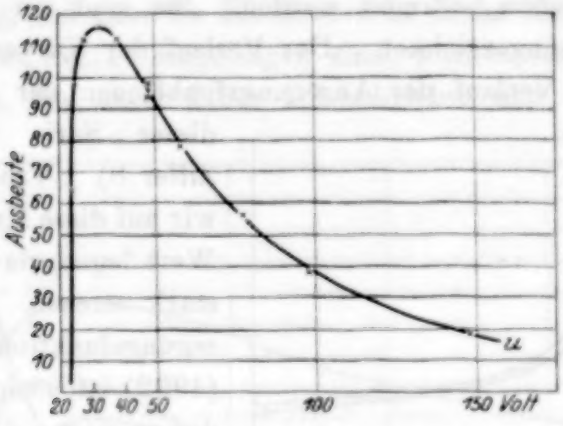


Fig. 10.
u 3888 $2s - 3p$

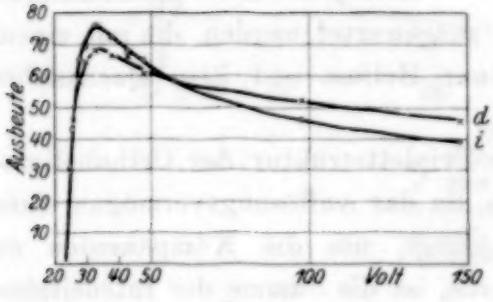


Fig. 11.
d 5877 $2p - 3d$
i 4471 $2p - 4d$

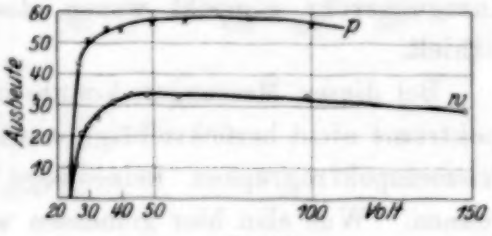


Fig. 12.
p 4026 $2p - 5d$
w 3819 $2p - 6d$

funktion. Der Maßstab der Ordinaten ist willkürlich. Die Ordinaten der einzelnen Linien sind nicht miteinander vergleichbar, da die Intensitätsverteilung im Spektrum nicht bestimmt wurde. Die Linien sind in der Reihenfolge ihrer Wellenlängen mit Buchstaben c bis w bezeichnet. Die Anregungsfunktionen der Linien einer Serie sind in einem Diagramm zusammengestellt. Nur für die Linien der Serien $2p - md$ und $2P - mD$ wurden zwei Diagramme benutzt. Die Kreuze, Punkte und Ringe geben die Meßwerte bei den zuverlässigsten Aufnahmen. Die Genauigkeit ist bei den starken Linien wie f, h, i, o, u am größten, bei den schwachen Linien e, m, n, v und w ziemlich klein. Die Werte, die die anderen Spektralaufnahmen ergeben, stimmen innerhalb von 10 bis 20 % mit den

hier mitgeteilten Werten überein. Um zu zeigen, daß zwei verschieden gebaute Rohre für eine Linie die gleiche Anregungsfunktion ergeben, ist in Fig. 13 die Anregungsfunktion von $2p - 5s$ mit zwei Anregungsrohren gemessen dargestellt.

Die Anregungsfunktion der Linie c (6678) konnte wegen ungünstiger spektraler Lage, die von q (4009) wegen verschwindend kleiner Intensität nur sehr ungenau bestimmt werden. Sie sind der Vollständigkeit halber in Fig. 12 eingezeichnet. Der Verlauf der Kurven stimmt ziemlich gut mit dem Verlauf der Anregungsfunktionen der anderen Linien dieser Serie überein (siehe Ziffer 8). Trotzdem möchten wir auf diese Kurven nicht viel Wert legen, da die Meßpunkte stark streuen. Auch die Anregungsfunktion der Linie g (4992) ist unsicher, da sie bei der geringen Dispersion des Spektrographen mit der Quecksilberlinie 4916 zusammenfiel. Daher konnten nur einige Aufnahmen ausgewertet werden, die mit einem Anregungsrohr gemacht waren, das nur Helium und kein Quecksilber enthielt.

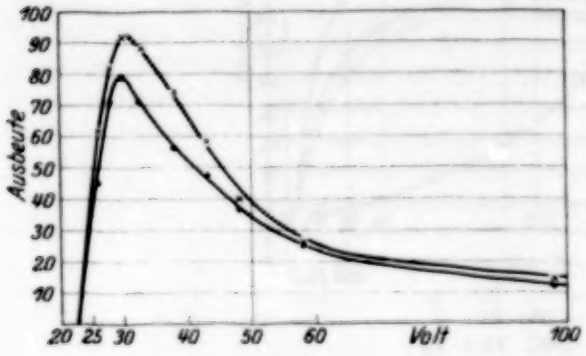


Fig. 13.

Bei diesen Messungen konnte die Triplettstruktur des Orthoheliumspektrums nicht berücksichtigt werden, da das Auflösungsvermögen eines Prismenspektrographen keineswegs genügt, um die Komponenten zu trennen. Was also hier gemessen wurde, ist die Summe der Intensitäten und damit der Anregungsfunktionen der verschiedenen Komponenten einer Orthoheliumlinie. Leider wird vorläufig die Intensität nicht ausreichen, um mit einem Interferenzapparat großen Auflösungsvermögens die Anregungsfunktionen einzelner Komponenten messen zu können. Insofern ist das Heliumspektrum für das Studium von Anregungsfunktionen nicht günstig. Nur die Linien des Parheliums sind einfach, und an diesen wurde also die Anregungsfunktion einzelner Linien bestimmt.

Eine zweite Reihe von Kurven (Fig. 14) gibt die Anregungsfunktionen einiger Linien in einem größeren Geschwindigkeitsbereich. Hier sind die Abweichungen der einzelnen Aufnahmen größer. Die Gründe sind unter Ziffer 3 ausgeführt. Insbesondere kann die Reflexion der Elektronen bei großen Geschwindigkeiten zu ganz groben Täuschungen Anlaß geben. Bei den ersten Versuchen wurde statt des Auffangkäfigs

einfach eine Platte benutzt. Die mit dieser Anordnung bestimmte Anregungsfunktion stieg bei allen Linien von 150 Volt ab wieder stark an, denn der größte Teil der Elektronen wurde an der Auffangplatte reflektiert. Der gemessene Elektronenstrom war nur ein Bruchteil der tatsächlichen. Die scheinbare Ausbeute, gemessen als Quotient aus Lichtintensität und Elektronenstrom war also viel zu groß. Es ist demnach unbedingt nötig, daß man die Elektronen in einem Käfig einfängt. Die Meßwerte, die in Fig. 14 eingetragen sind, wurden mit dem Anregungsrohr gewonnen, das unter Ziffer 4 beschrieben und in Fig. 3 skizziert

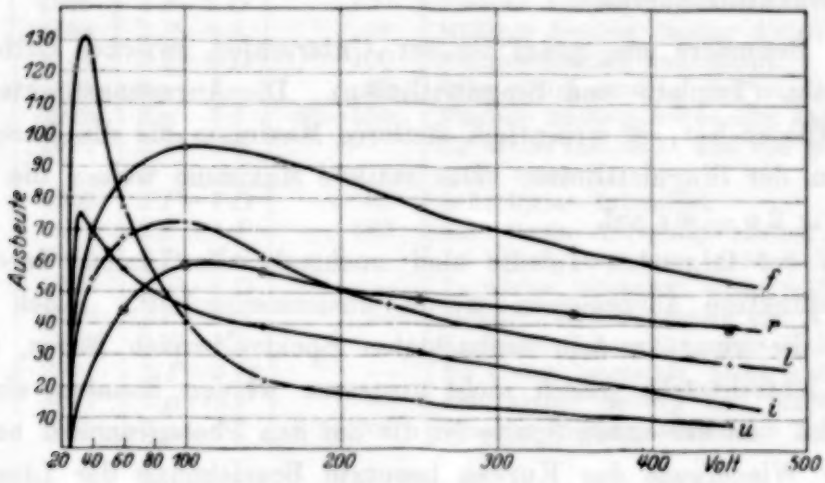


Fig. 14.

f	5016	$2s \rightarrow 3P$
r	3964	$2s - 4P$
l	4388	$2P - 5D$
i	4471	$2p - 4d$
u	3888	$2s - 3p$

ist, und bei dem die Hauptfehler, die durch Reflexion, vagabundierende Elektronen und Strukturänderung des Strahles verursacht werden, möglichst unterdrückt wurden. An diesem Rohre konnte man auch sehr schön beobachten, daß die Gesamtintensität der Strahlung bei hohen Geschwindigkeiten abnimmt. Und da sich die relative Intensität der meisten Linien im Bereich zwischen 150 und 450 Volt sehr wenig ändert, ist hiermit schon erwiesen, daß auch die Intensität und damit die Anregungsfunktion der einzelnen Linien abnimmt. Allerdings gibt dieser Rohrtyp infolge des schmalen und kurzen Strahles so geringe Intensität, daß er für die Messung der Anregungsfunktionen sehr lichtschwacher Linien nicht zu verwenden ist.

8. Diskussion der Ergebnisse. Aus den mitgeteilten Anregungsfunktionskurven kann man folgende Gesetzmäßigkeiten ablesen:

1. Die Anregungsfunktionen aller beobachteten Linien weisen ein Maximum auf.

2. Linien einer Serie zeigen ähnlichen Verlauf der Anregungsfunktionen. Eine Ausnahme bilden anscheinend die Linien p (4026) und w (3819). Doch kann dies auch eine Folge der Ungenauigkeit in der Intensitätsmessung der schwachen Linien sein. Sehr wahrscheinlich ist diese Erklärung allerdings nicht, da nicht zu verstehen ist, warum verschiedene Rohre immer die gleiche Abweichung geben sollen*.

3. Linien verschiedener Serien zeigen typisch verschiedene Anregungsfunktionskurven.

4. Besonders ausgeprägt ist der Unterschied zwischen Ortho- und Paralinien (Triplett- und Singulettlinien). Die Anregungsfunktion der Triplettlinien hat ein wesentlich steileres Maximum als die Anregungsfunktion der Singulettlinien. Das steilste Maximum weisen die Linien der Serie $2p - ms$ auf.

In der folgenden Tabelle sind nochmals alle Linien, deren Anregungsfunktion ausgemessen wurde, zusammengestellt. Auch einige Linien, die zwar in dem beobachteten Spektralbereich liegen, infolge ihrer Lichtschwäche jedoch nicht gemessen werden konnten, sind mit vermerkt. In der ersten Spalte ist die auf den Photogrammen und hier bei der Wiedergabe der Kurven benutzte Bezeichnung der Linien angegeben. In der zweiten und dritten Spalte die Wellenlänge und die Termzuordnung, in der vierten Spalte die Lage des Maximums der Ausbeute, in der fünften Spalte einige Bemerkungen.

Von der Anregungsfunktion einer Linie kann man auf die Besetzungszahl desjenigen Terms schließen, von dem diese Linie ausgeht. Ein Atom, das beispielsweise die Linie 5016 ausstrahlt, muß vorher in dem $3\,P$-Zustand gewesen sein. Die Intensität dieser Linie ist ein Maß für die Zahl der Atome, die in diesen Zustand gelangen. Also ist mit der Anregungsfunktion der Linie 5016 auch die Besetzungszahl des $3\,P$-Zustandes gegeben. Allerdings müssen wir uns im klaren darüber sein, daß die Atome in den $3\,P$-Zustand nicht nur durch direkte Elektronenstoßanregung überführt werden können, sondern auch durch Stoßanregung eines höheren Terms, etwa des $4\,S$- oder $4\,D$-Terms, mit folgendem

* Auf einigen Aufnahmen befindet sich in der Nähe der Linie 4026 eine schwache Bande, die irgend einer Verunreinigung zugeschrieben werden muß, und die mit wachsender Elektronengeschwindigkeit intensiver wird und bei sehr hohen Geschwindigkeiten die Linie p sogar überdeckt. Möglicherweise hat diese Bande die Anregungsfunktion von 4026 immer gefälscht.

Tabelle.

Bezeichnung	Wellenlänge	Termbezeichnung	Maximum der Ausbeute in Volt	Bemerkungen zur Anregungsfunktion
c	6678	$2P-3D$	~ 60	Ungünstige spektrale Lage.
d	5877	$2p-3d$	35	Ziemlich steiler Anstieg, langsamer Abfall.
e	5048	$2P-4S$	40	Mäßiger Anstieg, flacher Abfall.
f	5016	$2S-3P$	120	Sehr flache Anregungsfunktion.
g	4922	$2P-4D$	50—100	Ziemlich flacher Anstieg und Abfall.
h	4713	$2p-4s$	30	Sehr steiler Anstieg und Abfall.
i	4471	$2p-4d$	35	Ziemlich steiler Anstieg, langsamer Abfall.
k	4438	$2P-5S$	43	Mäßiger Anstieg, flacher Abfall.
l	4388	$2P-5D$	100	Flacher Anstieg und Abfall.
m	4168	$2P-6S$	43	Mäßiger Anstieg, flacher Abfall.
n	4144	$2P-6D$	100	Flacher Anstieg und Abfall.
o	4121	$2p-5s$	30	Sehr steiler Anstieg und steiler Abfall.
p	4026	$2p-5d$	50—150	Flacher Anstieg, schwacher Abfall.
p'	4024	$2P-7S$	—	Zu kleine Intensität und von 4026 nicht zu trennen.
q	4009	$2P-7D$	~ 60	Sehr kleine Intensität.
r	3964	$2S-4P$	120	Sehr flache Anregungsfunktion.
s	3934	$2P-8S$	—	Zu kleine Intensität, nicht meßbar.
t	3926	$2P-8D$	—	Zu kleine Intensität, nicht meßbar.
u	3888	$2s-3p$	33	Ziemlich steiler Anstieg und Abfall.
u'	3878	$2P-9S$	—	Zu kleine Intensität, nicht meßbar.
u''	3871	$2P-9D$	—	Zu kleine Intensität, nicht meßbar.
v	3867	$2p-6s$	30	Sehr steiler Anstieg und steiler Abfall.
w	3819	$2p-6d$	50—100	Flacher Anstieg, schwacher Abfall.

Kaskadensprung oder durch Ionisierung und darauf folgende Wiedervereinigung. Die Anregungsfunktion gibt die Summe aller Möglichkeiten, sie ist also nicht ohne weiteres ein Maß für die Ausbeute an Elektronenstößen, die den $3P$-Term direkt anregen, die Anregungsfunktion des $3P$-Terms. Dies liegt nicht an der zur Messung der Anregungsfunktion der Linien benutzten Methode, sondern ist durch die Definition der Anregungsfunktion einer Linie bedingt. Die Anregungsfunktion eines Terms kann durch rein elektrische Methoden bestimmt werden (diese sind zurzeit allerdings noch nicht ausgearbeitet). Wir wollen daher die Anregungsfunktion eines Terms auch mit elektrischer Anregungsfunktion bezeichnen, im Gegensatz zur Anregungsfunktion einer Linie, der optischen Anregungsfunktion.

Wenn auch die elektrische Anregungsfunktion nicht mit der optischen identisch ist, so kann man doch von der optischen auf die elektrische schließen. Zunächst ist aus Versuchen anderer Autoren* mit ziemlicher

* L. S. Ornstein, H. C. Burger und W. Kapuscinski, ZS. f. Phys. **51**, 34, 1928.

Sicherheit zu entnehmen, daß die Auffüllung eines Zustandes durch Kaskadensprünge nicht so häufig stattfindet wie durch direkte Anregung. Dann ist also die Ausbeute durch direkten Stoß, die elektrische Anregungsfunktion, bis zu einem gewissen Grade gleich oder zum mindesten ähnlich der hier gemessenen optischen Anregungsfunktion. Vorläufig müssen wir uns mit dieser Vermutung begnügen. Exakt wird man die elektrische Anregungsfunktion aus der optischen berechnen können, wenn die relativen Intensitäten aller oder wenigstens der intensivsten Linien des Spektrums bei Elektronenstoßanregung gemessen sind. Durch geeignete Kombination wird es dann möglich sein, den Anteil der direkten Stoßanregung von den Kaskadensprüngen zu trennen und damit die elektrische Anregungsfunktion zu isolieren. Über Untersuchungen dieser Art hoffen wir demnächst in anderem Zusammenhang berichten zu können.

Man kann sich den Verlauf der Anregungsfunktionskurven auf folgende Weise plausibel machen. Hat das Elektron eine kleinere kinetische Energie als dem Anregungspotential des Terms entspricht, von dem die betreffende Spektrallinie ausgeht, so kann das Elektron nach den einfachen Gesetzen der Atomtheorie nicht anregen. Besitzt es gerade die kritische Geschwindigkeit, so könnte es zwar bei einem Stoße seine Energie übertragen. Ein solcher Vorgang, bei dem die gesamte Energie umgesetzt wird und das Elektron quasi stecken bleibt, ist sehr unwahrscheinlich. Erhält das Elektron größere Geschwindigkeit, so wird die Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung bei einem Stoß auf ein Atom auch größer, da es jetzt nur einen Teil seiner Energie einbüßt, wenn es das Atom anregt. Gleichzeitig mit der Vergrößerung der Geschwindigkeit sinkt die Zeitdauer, in der sich das Elektron in der Sphäre des Atoms befindet, und damit auch wieder die Wahrscheinlichkeit einer Energieübertragung. Daher muß die Ausbeute bei großen Geschwindigkeiten wieder kleiner werden. Das Maximum liegt bei einer Geschwindigkeit, die zwar so groß ist, daß das Elektron bei einem unelastischen Stoß noch genügend Energie behält, aber noch zu klein, als daß es an dem Atom vorbeilaufen kann, ohne mit ihm in Wechselwirkung zu treten.

So kommt es, daß die Anregungsfunktionskurven ähnlich wie Resonanzkurven gebaut sind. Man könnte versuchen, die einzelnen Typen durch spezifische Resonanzformen wiederzugeben. Zunächst scheint uns dies verfrüht. Denn erstens ist die erzielte Genauigkeit nicht genügend groß, zweitens dürfte der glatte Verlauf der Kurven bei einem feineren Abtasten der Spannungswerte verschwinden. Besteht doch immer die Möglichkeit, daß ein Term außer durch direkten Elektronenstoß auch

noch durch Anregung eines höheren Terms mit nachfolgendem Kaskadensprung aufgefüllt wird, was sich durch kleine Zacken oder Buckel auf der Anregungsfunktionskurve bemerkbar machen müßte.

Es scheint uns also notwendig, noch mehr Material zu sammeln. Einerseits muß die Anregungsfunktion einzelner Linien mit großer Genauigkeit photoelektrisch durchgemessen, andererseits die hier ausgearbeitete Methode auf die Bestimmung der Anregungsfunktionen anderer Elemente angewandt werden. Daher wird seit einiger Zeit im hiesigen Institut eine Untersuchung der Anregungsfunktion der Quecksilberlinien ausgeführt, die infolge der großen Intensität des Quecksilberstoßleuchtens sehr genaue Resultate zu geben verspricht. Neuerdings zeigt eine Ausmessung der Anregungsfunktionen der Linien des roten Neonspektrums erfreuliche Analogien zwischen Anregungsfunktionen entsprechender Linien zweier Elemente, worüber demnächst berichtet werden soll.

Die vorliegende Arbeit bezweckte, unsere Kenntnisse über die Intensitäten von Spektrallinien quantitativ zu erweitern und zu zeigen, daß jede Linie und damit auch jeder Term eine charakteristische Anregungsfunktion besitzt.

Herrn Prof. Hoffmann danke ich sehr für die freundliche Überlassung der Hilfsmittel des Instituts. Die Intensitätsmessungen wurden mit einem von der Helmholtzgesellschaft bereitgestellten Hilger-Spektrographen ausgeführt, die Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft hat die Photometrierung der zahlreichen Spektrogramme durch Zuwendungen ermöglicht, wofür ich auch an dieser Stelle bestens danken möchte, das Helium war mir von der Linde A. G. freundlicherweise überlassen worden.

Halle a. d. S., Physikalisches Institut der Universität, April 1929.

Über die Entstehung der langwelligen ultraroten Strahlung des Quecksilbers*.

Von **Werner Kroebel** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1929.)

Durch Untersuchungen über die Bedingungen der Emission und Absorption der von Rubens gefundenen langwelligen ultraroten Strahlung des Quecksilbers wird der Träger der Strahlung ermittelt. Es wird gezeigt, daß die fragliche Strahlung von angeregtem Hg-Dampf, der aus einem Hg-Lichtbogen herausdestilliert, absorbiert wird; ferner, daß die Strahlung von Hg-Dampf absorbiert wird, der durch 4,9 Volt Elektronen angeregt ist. Im Zusammenhang mit Ergebnissen von Rubens und Laski über diese Strahlung wird geschlossen, daß der Träger ein metastabil angeregtes Hg_2-Molekül ist.

Rubens** und von Baeyer isolierten aus der Quarzquecksilberbogenlampe mit Hilfe der Quarzlinsenmethode*** eine sehr langwellige ultrarote Strahlung. Interferometrische Messungen ergaben für die Abhängigkeit der Intensität von der Wellenlänge dieser Strahlung zwei Maxima, bei 218 μ und 343 μ. Zunächst konnte man diese Maxima entstanden denken durch eine Absorption des in der Zimmerluft enthaltenen Wasserdampfes bei 250 μ, da nach den Messungen von E. v. Bahr**** an dieser Stelle eine Wasserdampfabsorptionsbande zu erwarten ist. Doch zeigte Rubens† in einer später erschienenen Mitteilung, daß das bei etwa 250 μ gelegene Minimum auf keinen Fall allein auf eine Wasserdampfabsorption zurückzuführen ist, sondern einer Eigentümlichkeit der von dem leuchtenden Quecksilberdampf emittierten Strahlung zugeschrieben werden muß††.

Lindemann war der erste, der eine Deutung dieses Spektrums versuchte. Er nahm an, daß die Strahlung ausgesandt würde, wenn ein positiv geladenes Quecksilberion mit einem negativ geladenen zusammen-

---

* Gött. Diss.

** H. Rubens und O. v. Baeyer, Berl. Ber. 1911, S. 339 u. 666.

*** H. Rubens und R. W. Wood, ebenda 1910, S. 1122.

**** E. v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 734, 1913.

† H. Rubens, Berl. Ber. 1913, S. 802.

†† Um Irrtümern vorzubeugen, möchte ich erwähnen, daß die im Handbuch XIX, S. 803 aus den Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1921, S. 8 entnommene und im Kurvenbild wiedergegebene Gittermessung von Rubens nicht die Strahlung des Quecksilberdampfes allein betrifft, sondern Bezug hat auf eine Strahlung, die emittiert wird von dem Quecksilberdampf plus dem heißen Quarzrohr der Lampe. Eine entsprechende Korrektion der Kurve ergibt Übereinstimmung mit den interferometrischen Messungen. Vgl. Rubens, Berl. Ber. 1921, S. 24.

stößt und beide dann, ohne sich zu neutralisieren, um einander rotieren Unter plausiblen Annahmen konnte er so aber nur die Lage des Emissionsgebietes im Spektrum erklären.

Auf Grund unserer heutigen Kenntnis der Molekülspektren wird man aus der Form der Energieverteilungskurve und der spektralen Lage des Emissionsgebietes schließen, daß diese Strahlung das Rotationsschwingungsspektrum eines Quecksilbermoleküls ist. Eine Stütze findet diese Annahme durch Untersuchungen von Phillips*, Franck** und Grotrian, Grotrian***, Houtermans**** und anderen, die das Vorhandensein von Quecksilbermolekülen sicherstellen. Nun hat Rubens† einmal, gelegentlich einer Untersuchung über die Absorbierbarkeit der langwelligen ultraroten Strahlung des Quecksilbers in verschiedenen Gasen, gefunden, daß diese Strahlung von normalem Quecksilberdampf selbst bis zu Drucken von 1 Atmosphäre nicht merklich absorbiert wird. Normale Quecksilbermoleküle können daher nicht die Träger der ultraroten Emission sein. Das Ergebnis wird verständlich, wenn man bedenkt, daß normale Quecksilbermoleküle wohl kaum ein elektrisches Dipolmoment besitzen. Bei angeregten Quecksilbermolekülen kann das anders sein. Soll aber ein angeregtes Hg_2-Molekül ein Rotationsschwingungsspektrum emittieren, dann wird man annehmen müssen, damit die Intensität der Strahlung genügend groß ist, daß die Lebensdauer des Elektronenanregungszustandes des Moleküls wegen ihrer Größe besonders ausgezeichnet ist. Wir werden daher vermuten, daß der Träger der langwelligen ultraroten Strahlung ein metastabil angeregtes Quecksilbermolekül ist, das sich aus einem metastabil angeregten und einem neutralen Atom bildet. In „Bemerkungen über angeregte Atome" haben Franck und Grotrian†† diese Vermutung zuerst ausgesprochen.

Problemstellung. Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, diese Vermutung von Franck und Grotrian über den Träger der ultraroten Emission des Hg-Dampfes durch eine experimentelle Untersuchung der Bedingungen für die Emission und Absorption dieser Strahlung zu prüfen.

Wenn die Annahme richtig ist, dann müßte die Strahlung von Hg-Dampf, in dem sich viele metastabil angeregte Hg_2-Moleküle befinden,

* F. S. Phillips, Proc. Roy. Soc. (A) **89**, 39, 1913.
** J. Franck und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **4**, 89, 1921.
*** W. Grotrian, ebenda **5**, 148, 1921.
**** F. G. Houtermans, ebenda **41**, 140, 1927.
† H. Rubens, ZS. f. Phys. **12**, 1080, 1911.
†† J. Franck und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **4**, 89, 1921.

absorbiert werden. Andererseits müßte ein Zusatz von H_2 zur Emissionslampe, wegen der auslöschenden Wirkung des Wasserstoffs auf im $2\,^3P$-Zustand angeregter Hg-Atome, die ultrarote Emission zum Verschwinden bringen.

Einer solchen Untersuchung stehen einige Schwierigkeiten entgegen, die ganz kurz skizziert sein mögen.

1. Die langwellige ultrarote Strahlung des Hg-Dampfes ist die langwelligste bisher bekannt gewordene und untersuchte Wärmestrahlung. Das Spektrum liegt zwischen 200 μ bis 400 μ und die Intensität ist nach den Messungen von Rubens sehr gering. Das letzte ist für Messungen in diesem Spektralbereich besonders deshalb von Bedeutung, weil die Strahlung des heißen Quarzrohres der Hg-Bogenlampe in dem Wellenlängengebiet von 100 μ bis 200 μ intensiver ist als die Quecksilberdampfstrahlung bei 200 μ bis 400 μ und in dem gleichen Wellenlängengebiet immer noch 20 bis 30 % von dieser beträgt. Nun kann man zwar durch geeignete Filterung den Strahlungsanteil des heißen Quarzrohres unterhalb 200 μ so weitgehend schwächen, daß seine Intensität gegenüber der der Hg-Dampfstrahlung fast vollständig verschwindet. Doch schwächt man durch solche Filter auch die an und für sich schon schwache Hg-Dampfstrahlung erheblich.

2. Wie schon oben angeführt, absorbiert der in der Zimmerluft enthaltene Wasserdampf bei 250 μ. Um dies zu vermeiden, müssen die Versuche in einem geschlossenen Kasten ausgeführt werden, der durch P_2O_5 getrocknet werden kann*.

3. Das Radiomikrometer, das in diesem Spektralbereich als Meßinstrument verwendet wird, zeigt schon bei ganz geringen, besonders bei einseitigen Temperaturänderungen in seiner Umgebung starke Nullpunktswanderungen, die die Messungen sehr erschweren bzw. unmöglich machen. Die Umgebung des Radiomikrometers läßt sich aber kaum vor einseitiger Temperaturänderung schützen, wenn sich dieses Instrument zusammen mit einer mit mehreren Ampere belasteten Hg-Bogenlampe in einem Kasten befindet.

Versuchsanordnung**. Durch den Hohlspiegel H (siehe Fig. 1) wurde die von der Emissionslampe E ausgehende Strahlung auf das

* Es ist nach meinen Erfahrungen nötig, als Trockenmittel reines P_2O_5 zu verwenden. Das im Handel käufliche ist mit niederen Oxyden des Phosphors verunreinigt, die mit Wasser Phosphorwasserstoffe abgeben und im ultraroten Spektralbereich absorbieren.

** Die Rubenssche Quarzlinsenanordnung konnte mangels geeigneter Quarzlinsen nicht angewendet werden.

Radiomikrometer R konzentriert. Vor der Emissionslampe befand sich das Absorptionsgefäß A. Störendes Licht beseitigten wassergekühlte Blenden B_1, B_2, B_3. Ein über einer Rolle an einem Bindfaden befestigter Spiegel S diente als Strahlenklappe. Um die unter 2. und 3. genannten Schwierigkeiten zu überwinden, befand sich die ganze Versuchsanordnung auf einer Marmortafel in einem dreiteiligen Blechkasten K, der durch Phosphorpentoxyd lufttrocken gemacht wurde. Zur Vermeidung falscher Strahlung durch Reflexion an den Wänden wurde das Innere des Kastens dick mit schwarzem Mattlack überzogen. Die Drähte der Juliusschen Aufhängung, auf der das Radiomikrometer stand, wurden nach einem Vorbilde von Czerny durch Röhren in den lufttrockenen Raum des Kastens mit einbezogen. Zum Schutz gegen einseitige Erwärmung des Radiomikrometers waren die Wände des Raumes III doppelwandig und konnten mit fließendem Wasser gekühlt werden. Dem gleichen Zweck

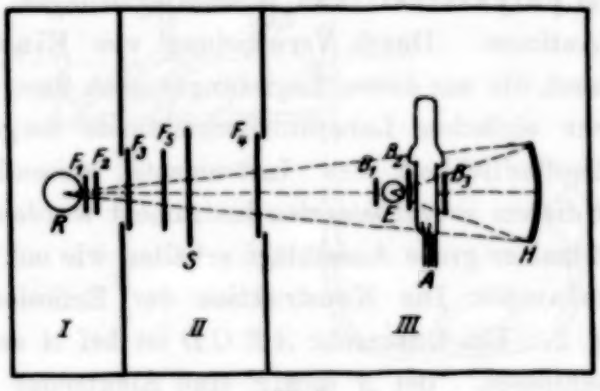


Fig. 1.

diente ein Wasserbehälter, mehrere Asbestpappen und ein mit Papier gefüllter Holzkasten im Raume II, die nur den Strahlengang freiließen. Das Strömen warmer Luft von III und II nach I verhinderten zwei Filter, die die Öffnungen des Strahlenganges zwischen III und II und II und I verschlossen. Durch ein Wasserbad vor der Ableseskale wurden Störungen der Skalenbeleuchtung auf das Meßinstrument ausgeschaltet.

Trotz dieser Maßnahmen nahm die Nullpunktswanderung des Radiomikrometers während der Messungen ständig zu und erreichte nach etwa $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden derartig große Beträge, daß genaue Messungen unmöglich wurden. Auch innerhalb dieser Frist waren die Messungen sehr zeitraubend und anstrengend, da vor und nach jeder Messung die ständig zunehmende Nullpunktswanderung ermittelt werden mußte. Eine einfache Maßnahme machte dieser Schwierigkeit ein Ende. Vor Beginn der Messungen wurde das ganze Zimmer auf eine Temperatur von etwa 25° C

gebracht. Dann wurde der Ofen abgestellt und mit den Messungen begonnen. Die stetig fortschreitende Abkühlung des Zimmers kompensierte die Wärmewirkung der Hg-Bogenlampe so vollständig, daß nur noch eine sehr langsame und gleichmäßige Nullpunktswanderung vorhanden war, die sehr genaue Messungen gestattete.

Der unter 1. genannten Schwierigkeit, die ihren Grund in der geringen Intensität der langwelligen Hg-Dampfstrahlung hat, kann man auf zweierlei Weise begegnen. Einmal kann man versuchen, die Empfindlichkeit des Empfangsinstruments zu vergrößern, dann aber auch die Intensität der Strahlung durch Konstruktion einer besonderen Emissionslampe zu steigern. Beide Wege sind mit Erfolg beschritten worden.

Radiomikrometer: Zu Beginn der Untersuchungen wurde ein von Herrn Muselius* hergestelltes Radiomikrometer von vierfacher Rubensscher Empfindlichkeit benutzt. Das Thermoelement des Systems bestand aus zwei polykristallinen Wismutlegierungen. Wismut–Zinn gegen Wismut-Antimon. Durch Verwendung von Einkristallen für das Thermoelement, die aus diesen Legierungen nach einer von Taylor** angegebenen sehr einfachen Laboratoriumsmethode hergestellt wurden, konnte die Empfindlichkeit des Instruments wesentlich gesteigert werden***. Mit diesem so verbesserten Instrument wurden unter gleichen Bedingungen 2,5 mal so große Ausschläge erhalten wie mit dem alten****.

Emissionslampe: Die Konstruktion der Emissionslampe ergibt sich aus der Fig. 2. Ein Quarzrohr *A B C D* ist bei *A* an eine Vakuumapparatur angeschlossen. Bei *A* und *E* sind Elektroden aus Eisen eingekittet. *F* ist ein Ansatzrohr für die Zuführung von Zusatzgasen. Bis

---

* Institutsmechaniker des Physikal. Inst. i. Berlin, Reichstagsufer 7/8.

** Taylor, Phys. Rev. (2) **23**, 655, 1924.

*** Diese Versuche wurden im Physikalischen Institut in Berlin, Reichstagsufer 7/8, ausgeführt, und ich möchte nicht versäumen, auch an dieser Stelle Herrn Dr. Czerny für das Interesse, das er diesen Versuchen entgegenbrachte, zu danken. Besonderen Dank schulde ich Herrn Muselius, der mir fast 8 Tage lang bis 10 oder 11 Uhr abends bei den Versuchen half.

**** Besteht das Thermoelement des Radiomikrometers aus einer polykristallinen Wismutlegierung, dann erhält man, wie mir Herr Muselius mitteilte, nicht immer die gleiche Empfindlichkeit. Wenn man also ein hochempfindliches Instrument herstellen will, dann ist man gezwungen, etwa 10 Systeme zu machen und unter diesen das beste auszuwählen. Im allgemeinen erhält man auf diese Weise Systeme 3- bis 5facher Rubensscher Empfindlichkeit; in günstigen Fällen auch solche bis zu 8facher Empfindlichkeit. Besteht jedoch das Thermoelement aus Einkristallen, dann erhält man bei gleichen Dimensionen des gesamten Systems stets gleiche und eine so hohe Empfindlichkeit, wie sie bei Verwendung von Polykristallen nur in den günstigsten Fällen erreicht werden konnte.

zu dem Schnitt $G\,H$ befindet sich das Gefäß in dem lufttrockenen Kasten. Die Zündung der Lampe erfolgte durch Heben des Gefäßes K, ebenso die Einstellung auf die Bogenlänge. Bei C war an einem 5 cm langen Quarzrohre eine Quarzkugel zu dem Zwecke angeblasen, den Dampfdruck des Hg der brennenden Lampe herabzusetzen. Dadurch war die Möglichkeit gegeben, die Lampe mit 5 bis 8 Ampere bei 160 bis 180 Volt Klemmenspannung zu belasten. Der Druck in der Lampe betrug dann etwa 200 bis 300 mm. Die Intensität der von dieser Lampe emittierten ultraroten Hg-Dampfstrahlung war bei einer Belastung von 5 bis 6 Ampere 15 bis 20 mal so groß wie bei einer Belastung von 2,5 bis 3 Ampere. Dieses

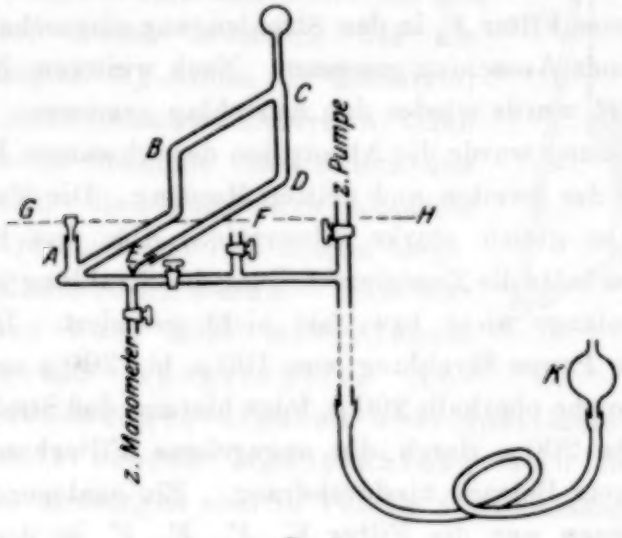


Fig. 2.

starke Ansteigen der Intensität mit zunehmender Belastung hat bei 5 bis 6 Ampere noch kein Ende erreicht, so daß sich bei Verwendung höherer Netzspannungen die Intensität der Strahlung noch steigern läßt.

Zur Reinigung der langwelligen Hg-Dampfstrahlung von kurzwelligeren Strahlen wurden eine Reihe von Filtern F_1, F_2, F_3, F_4, F_5 in den Strahlengang eingeschaltet. F_1 war eine 3 mm dicke amorphe Quarzplatte, die gleichzeitig als Verschlußfenster des Radiomikrometers diente, F_2 zwei je 10 mm dicke aufeinander gekittete und senkrecht zur optischen Achse geschnittene Quarzkristallplatten. Zur Absorption des gesamten Lichtes $\lambda < 3$ bis $4\,\mu$ waren diese Kristallplatten so stark berußt, daß das Licht von schmelzendem Quarz nicht mehr hindurchdrang. F_3 war eine 3 mm dicke Paraffinschicht*, F_4 0,11 mm dickes schwarzes Papier,

* Paraffin Nr. 3094 von Kahlbaum.

F_5 0,4 mm dicke schwarze Pappe. Nach den Messungen von Rubens* über die Strahlungsdurchlässigkeit dieser Substanzen in Abhängigkeit von der Wellenlänge läßt sich die Wirkung dieser Filterkombination angenähert berechnen. Danach beträgt die Durchlässigkeit der angegebenen 5 Filter für die Strahlung des Auerbrenners, das ist bei einer Wellenlänge von etwa 109 μ, nur etwa 0,008 %, für die Strahlung der Wellenlänge 100 μ bis 200 μ weniger als 0,2 % und für die Strahlung über 200 μ etwa 9 %.

Experimentell wurde die Güte dieser Filterkombination in folgender Weise geprüft. Zuerst wurde der Ausschlag gemessen, der sich ergab, wenn die Filter $F_1 \ldots F_5$ in den Strahlengang eingeschaltet waren. Dann wurde ein weiteres Filter F_5 in den Strahlengang eingeschaltet und wieder der sich ergebende Ausschlag gemessen. Nach weiterem Zuschalten eines dritten Filters F_5 wurde wieder der Ausschlag gemessen. Aus der ersten und zweiten Messung wurde die Absorption der schwarzen Pappe ermittelt, desgleichen aus der zweiten und dritten Messung. Die Versuche ergaben in beiden Fällen gleich starke Absorption, d. h. das Hinzufügen der schwarzen Pappe hatte die Energieverteilung der Strahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge nicht bzw. fast nicht geändert. Da aber 0,4 mm starke schwarze Pappe Strahlung von 100 μ bis 200 μ sehr viel stärker absorbiert als solche oberhalb 200 μ, folgt hieraus, daß Strahlung kleinerer Wellenlänge als 200 μ durch die angegebene Filterkombination nicht mehr in meßbarem Betrage hindurchdrang. Ein analoger Versuch wurde durchgeführt, wenn nur die Filter F_1, F_3, F_2, F_4 in den Strahlengang eingeschaltet waren. Es ergab sich, daß auch diese Filterkombination vollständig genügte, um alle Strahlung unterhalb 200 μ so stark zu absorbieren, daß sie unmeßbar klein wird. Beide Filterkombinationen wurden bei den Versuchen verwendet. Im übrigen ergaben diese Absorptionsmessungen Übereinstimmung mit den von Rubens* gefundenen Werten.

Untersuchungen über die Absorption der langwelligen ultraroten Strahlung des Quecksilberdampfes in angeregtem Quecksilberdampf.

I. Absorptionsgefäß. Die Untersuchungen wurden mit zwei verschiedenen Absorptionsgefäßen ausgeführt. Das zuerst benutzte ist in Fig. 3 wiedergegeben. Bei C war das aus Quarz hergestellte Gefäß

* H. Rubens, Berl. Ber. 1911, S. 341.

ähnlich wie die Emissionslampe an die Vakuumapparatur angeschlossen. In *A* und *K* befindet sich Quecksilber. Macht man *A* zur Anode, *K* zur Kathode eines Stromzweiges und zündet durch Heben des Gefäßes *K* (siehe Fig. 2), dann destilliert bei *A* das Quecksilber wegen der hohen Temperatur der Anode aus dem Lichtbogen heraus und führt die dort angeregten Atome mit sich fort. Die Versuche zeigten, daß bei einer Belastung von 5 Ampere das ganze Absorptionsgefäß von einem intensiv leuchtenden Dampfstrahl erfüllt war. In diesem Dampfstrahl müssen sich viele metastabil angeregte Atome befinden und man sollte bei genügendem inneren Druck erwarten, daß die metastabil angeregten Hg-Atome zu metastabil angeregten Hg_2-Molekülen zusammentreten. Dann müßte aber, falls die Annahme von Franck und Grotrian zutrifft, die langwellige ultrarote Strahlung des Quecksilbers von diesem angeregten Hg-Dampf absorbiert werden. Das war in der Tat der Fall. Die mit diesem Absorptionsgefäß ausgeführten Absorptionsuntersuchungen ergaben übereinstimmend eine Absorption der ultraroten Hg-Strahlung von 50 bis 75 %. Einige Werte der Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

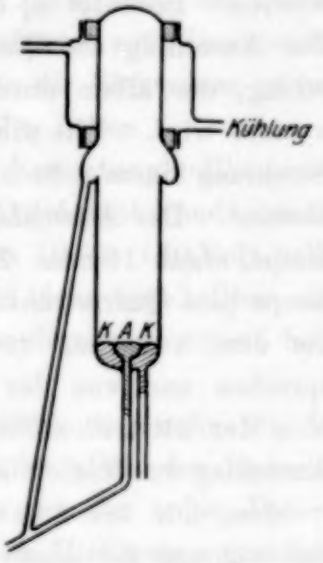


Fig. 3.

Tabelle 1.

Emissionslampe (E. L.)			Absorptionslampe (A. L.) Strom in Amp.	Ausschlag der E. L.	Quarzstrahlung der E. L	Ausschlag der A. L. bei kalter E. L.	Ausschlag der E. L. + A. L.	Ausschlag der A. L. + Quarzstrahlung d. E. L.	Ausschlag der E. L. bei kalter A. L.	Quarzstrahlung der E. L
Spannung Volt	Strom Amp.	Druck mm Hg								
154	5,0	245	5,1	19	3	5	15	10	20	4
154	5,0	245	5,1	20	3	6	15	11	20	3
154	5,0	245	5,1	20	3	6	15	9	20	4
154	5,0	245	5,1	20	3	6	15	10	20	3
154	5,0	245	5,1	20	4	6	15	10	20	3
154	5,0	245	5,1	20	3	5	15	11	20	4
154	5,0	245	5,1	20	3	6	15	10	20	4

Die Messungen wurden in folgender Weise vorgenommen. Zunächst wurde der Ausschlag des Radiomikrometers ermittelt, der sich ergab, wenn die Strahlung der Emissionslampe (E. L.) das Meßinstrument traf. Dann wurde die Emissionslampe ausgeschaltet und unmittelbar danach

die von dem heißen Quarzrohr emittierte Strahlung gemessen. Entsprechend der stetigen Abkühlung des Quarzrohres wurden die in bestimmten Zeitintervallen gemessenen Ausschläge immer kleiner. Wie die Versuche* zeigen, ist der Abfall linear und es konnte daher durch Extrapolation die Größe der Quarzstrahlung im Augenblick des Ausschaltens ermittelt werden. Bedeutet α_1 den Ausschlag bei brennender Emissionslampe, α_2 den Ausschlag der Quarzstrahlung, dann ist $\alpha_1 - \alpha_2$ gleich einem Ausschlag, der allein durch die ultrarote Strahlung des Quecksilbers verursacht wird. Wie die Tabelle zeigt, entspricht die Intensität dieser Strahlung einem Ausschlag von 20 mm — 4 mm = 16 mm bei 6 m Skalenabstand. Der Ausschlag, herrührend von Emissions- plus Absorptionslampe, ergab 15 mm. Zieht man hiervon die Strahlung der Absorptionslampe plus Quarzstrahlung der Emissionslampe ab, dann erhält man 5 mm, die dem Ausschlag von ultraroter Strahlung der Emissionslampe entsprechen und von der Absorptionslampe nicht absorbiert worden sind. Von der ultraroten Strahlung der Emissionslampe, entsprechend einem Ausschlag des Radiomikrometers von 16 mm, sind also 11 mm absorbiert worden, d. h. die Absorption beträgt fast 70 %. Um sicher zu sein, daß während der Absorptionsmessungen keine unbemerkten Störungen in der Emission der ultraroten Strahlung aufgetreten sind, wurden, wie auch die Tabelle, die die Meßfolge wiedergibt, in den beiden letzten Spalten zeigt, nach jeder Absorptionsmessung die Werte der Spalten 5 und 6 noch einmal nachgeprüft.

II. Wie weiter unten ausgeführt ist, war es nötig, die Absorptionsmessungen auch noch mit einem Absorptionsgefäß auszuführen, das Quecksilberdampf in einem bestimmten, angebbaren Anregungszustand enthält. Ein für die Zwecke geeignetes war das von Grotrian** bei Untersuchungen über „Elektronenstoß und geschichtete Entladung" benutzte Absorptionsgefäß. Das Gefäß ist in der genannten Arbeit von Grotrian ausführlich beschrieben und hier mit nur unwesentlichen Veränderungen verwendet worden, weshalb auf eine genaue Beschreibung verzichtet werden kann.

Die von einer Oxydglühkathode ausgehenden Elektronen werden durch eine zwischen dieser und einer Anode angelegten Spannung beschleunigt. Befindet sich in dem Raume Anode–Kathode Quecksilberdampf, dann kann man erreichen, wenn nur der Hg-Dampfdruck genügend

* Vgl. G. Laski, ZS. f. Phys. **10**, 353, 1922; H. Rubens, Berl. Ber. 1913, II, S. 805.

** W. Grotrian, ZS. f. Phys. **5**, 148, 1921.

hoch gewählt wird, daß alle die Kathode verlassenden Elektronen nach Durchfallen einer Potentialdifferenz von 4,9 Volt unelastisch zusammenstoßen. Nun haben Phillips, Lord Rayleigh, Houtermans u. a. gezeigt, daß Hg-Dampf beim Bestrahlen mit Licht der Linie 2537 ein Nachleuchten zeigt, dessen Intensitätsmaximum im Grünen liegt. 4,9 Volt entspricht aber gerade der Anregungsenergie der Linie 2537 des Quecksilbers. Man wird daher in dem Hg-Dampf das Auftreten grün leuchtender Schichten im Abstand von 4,9 Volt erwarten, da die Elektronen gerade immer dann anregen, wenn sie 4,9 Volt durchlaufen haben.

Der Grotriansche Versuch bestätigte diese Erwartung vollkommen. In einem Quarzrohr, in dem sich gegenüber einer Oxydglühkathode Quecksilber befand, erschienen bei einer Spannung von 10 bis 150 Volt helle, grünleuchtende Schichten zwischen Kathode und dem Quecksilber, das gleichzeitig als Anode diente, falls nur der Dampfdruck genügend hoch gewählt wurde.

Die Eignung dieses Versuchsgefäßes als Absorptionsrohr für das vorliegende Problem der Ermittlung des Trägers der ultraroten Emission des Quecksilberdampfes ist ersichtlich. Denn wegen der hohen Dampfdichte erreichen die von der Kathode ausgehenden Elektronen praktisch keine höheren Geschwindigkeiten als 4,9 Volt. Es gibt in diesem Rohr also keine Ionen und höheren Anregungszustände des Quecksilbers als die, die man durch Bestrahlen mit Licht der Linie 2537 anregen kann. Der Dampf befindet sich also in einem angebbaren Anregungszustand.

Die Ergebnisse der mit diesem Absorptionsgefäß vorgenommenen Messungen enthält Tabelle 2.

Die Versuchsanordnung und Meßmethode war ähnlich der mit dem ersten Absorptionsgefäß vorgenommenen, weshalb hier auf eine Beschreibung mit dem Hinweis auf die obige verzichtet werden kann. Nur eine kleine Änderung ist angebracht worden. Zwischen Emissionslampe und Absorptionsgefäß wurde, um Störungen der Absorptionsmessung durch Lichtanregung zu verhindern, eine 3 mm dicke berußte Quarzplatte eingeschaltet. Durch die unmittelbare Nähe der Emissionslampe wurde dieses Quarzfenster warm und emittierte ultrarote Strahlung. Damit erklärt sich, wie aus Spalte 4 und 5 der Tabelle 1 zu ersehen ist, die Zunahme der Quarzstrahlung der Emissionslampe in Prozenten des Gesamtausschlages gegenüber der Quarzstrahlung in Tabelle 1.

Ferner sei auf folgendes hingewiesen. Nach Spalte 4 und 8 der Tabelle 2 müßte in Spalte 7 im Durchschnitt 18 mm stehen. Es wurden

Tabelle 2.

Emissionslampe (E. L.)			Ausschlag der E. L.	Quarzstrahlung der E. L.	Ausschlag der E. L. + A. L. bei angeregtem Hg-Dampf	Ausschlag der E. L. + A. L. bei unangeregtem Hg-Dampf	Quarzstrahlung der	
Spannung Volt	Strom Amp.	Druck mm Hg					A. L.	E. L. + A. L.
150	5,1	230	8	4	13	17	10	14
150	5,1	230	8	4	15	18	10	14
150	5,1	230	8	4	15	17	10	15
150	5,1	230	8	4	15	17	10	14
150	5,1	230	8	4	15	17	10	14
150	5,1	230	8	4	14	17	10	15
150	5,1	230	8	4	15	17	10	14
150	5,1	230	8	4	15	17	10	14

nur 17 mm gemessen. Der Grund liegt darin, daß das durch den elektrischen Ofen erhitzte Quarzrohr der Absorptionslampe das Fehlende absorbiert. Berücksichtigt man dies, dann ergeben die Messungen keinen Widerspruch und es ergibt sich demnach: auch in diesem Absorptionsgefäß wird die Strahlung des Hg-Dampfes um 60 bis 70 % absorbiert. Daß die Absorption nicht stärker ist, hat seinen Grund darin, daß die leuchtenden Schichten nicht die ganze Weite des Absorptionsgefäßes ausfüllen und daher nicht die gesamte von der Emissionslampe ausgehende Strahlung durch diese leuchtenden Schichten hindurchging. Auf eine Abschirmung dieser „vorbeigehenden" Strahlung wurde verzichtet, da die Messungen auch so ganz eindeutig waren und eine Abschirmung viel Mühe gemacht hätte.

III. Emissionsuntersuchungen bei Zusatz von Wasserstoff und Stickstoff.

Obwohl die unter I und II mitgeteilten Absorptionsuntersuchungen schon eine Entscheidung, wie weiter unten näher ausgeführt werden soll, über die Richtigkeit der Franck-Grotrianschen Auffassung zulassen, dürfte eine weitere Bestätigung durch einen etwas anders gearteten Versuch nicht ohne Interesse sein. Aus diesem Grunde wurde der Einfluß bestimmter Zusatzgase studiert. Die Versuche wurden mit Wasserstoff und Stickstoff ausgeführt. Aus experimentellen Gründen erfolgten die Zusätze zur Emissionslampe.

Bei Zusatz von Wasserstoff zur Emissionslampe würde man der Annahme zufolge, wegen der auslöschenden Wirkung dieses Gases auf im $2\,^3P$-Zustand angeregte Quecksilberatome, eine Auslöschung der ultraroten Strahlung erwarten. Das Ergebnis dieses Versuches zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.

Spannung Volt	Stromstärke Amp.	Druck mm Hg	Ausschlag ohne H_2-Zusatz	Quarzstrahlung
Emissionslampe ohne Wasserstoffzusatz.				
130	4,9	260	20	10
135	4,9	270	20	10
130	4,9	260	20	10
140	4,9	270	20	10
130	4,9	260	19	10
130	4,9	260	20	10
Emissionslampe mit Wasserstoffzusatz*.				
170	3,9	280	20	18
170	3,9	300	20	16
170	3,9	290	20	18
160	4,0	290	20	17
160	4,0	300	20	16
170	3,9	280	20	16

Vor dem Zusatz von Wasserstoff zur Emissionslampe verursachte die ultrarote Strahlung des Quecksilbers einen Ausschlag des Radiomikrometers von 10 mm. Nach Wasserstoffzusatz ergaben sich im Durchschnitt nur 3 mm. Bemerkenswert war bei diesem Versuch, daß der Einfluß des Gaszusatzes erst bei einem Zusatzdruck von 60 mm merklich wurde, dann aber verseuchte die Lampe derartig, daß es sorgfältiger Reinigung des Quecksilbers bedurfte, ehe wieder die ultrarote Strahlung in ihrer anfänglichen Intensität vorhanden war.

Die Erklärung ist einfach. Solange der Gasdruck des Wasserstoffs klein ist, wird das Gas durch das an der Anode dauernd destillierende Quecksilber in die Kugel (siehe Fig. 2) geblasen und kann daher nicht auslöschend wirken. Sobald aber der Druck so groß wird, daß merkliche Mengen Wasserstoff in den Lichtbogen gelangen, wirkt der Wasserstoff auslöschend.

Ähnlich einfach erklärt sich die Verseuchung der Lampe. Im Quecksilberbogen wird bei Anwesenheit von Wasserstoff dieses Gas vom flüssigen Quecksilber absorbiert**. Pumpt man nun den Wasserstoff, der sich im gasförmigen Zustand in der Emissionslampe befindet, ab und

* Bei diesem Versuch fällt auf, daß die Quarzstrahlung hier einen größeren Ausschlag verursacht als bei dem Versuch ohne Wasserstoffzusatz. Man kann dieses Ergebnis verstehen, wenn man bedenkt, daß einmal bei Wasserstoffzusatz der Druck größer ist, und dann, daß sich der im Bogen dissoziierte Wasserstoff an den Quarzwänden unter Energieabgabe wieder zu Molekülen vereinigt.

** Der Wasserstoff wird zum Teil auch in atomarer Form in den Quarzwänden stecken und bei Temperaturerhöhung frei werden.

zündet danach wieder, dann wird der im flüssigen Quecksilber gebundene Wasserstoff bei der Destillation des Quecksilbers frei und wirkt auslöschend. Die auslöschende Wirkung bleibt daher noch solange erhalten, wie Wasserstoff absorbiert ist. In der Tat findet man in Übereinstimmung mit dieser Überlegung, solange die „Verseuchung" der Lampe andauert, Wasserstoff in ihr.

Die Versuche ergeben, wie Tabelle 3 zeigt, keine vollständige Auslöschung der ultraroten Strahlung, sondern nur eine Intensitätsverminderung um etwa 65 %. Die Erklärung ist folgende. Im Quecksilberbogen bildet sich bei Wasserstoffzusatz Quecksilberhydrid. Errechnet man aus dem bekannten Trägheitsmoment des HgH die Lage seines Rotationsspektrums, dann ergibt sich, daß die Rotationslinien für die Quantenzahlen $m = 1 - 4$ in dem Gebiet zwischen $200\,\mu$ und $1000\,\mu$ liegen. Wir werden daher die Strahlung der Bogenlampe bei Wasserstoffzusatz dem Rotationsspektrum des HgH zuschreiben*.

Berücksichtigt man diese Überlegung, dann ist auch dieser Versuch als eine Bestätigung der Franck-Grotrianschen Annahme anzusehen**.

In gleicher Weise angestellte Versuche mit Stickstoff als Zusatzgas ergaben nicht die mindeste Intensitätsverminderung und Verseuchung, sondern lassen eine schwache Intensitätssteigerung erkennen. Auch dieser Versuch ist daher in Übereinstimmung mit der Annahme, da Stickstoff keine auslöschende, sondern eine verstärkende Wirkung auf metastabil angeregte Quecksilberatome hat.

---

* Aus diesem Versuch ergibt sich gleichzeitig, daß diese Rotationslinien des HgH genügende Intensität haben, um sie auflösen zu können. Eine diesbezügliche Arbeit ist in Vorbereitung.

** Der Versuch widerlegt gleichzeitig eine Annahme von Nichols und Tear über den Träger der ultraroten Strahlung. Nichols und Tear glaubten aus eigenen Gittermessungen und einem Vergleich mit den Rubensschen Interferometermessungen schließen zu müssen, daß der Träger ein Quecksilberhydridmolekül ist. Abgesehen von der Widerlegung dieser Annahme durch den obigen Versuch ist auch die Schlußfolgerung von Nichols und Tear falsch, da die Voraussetzung, auf der sich dieser Schluß gründet, falsch ist. Rubens hat nämlich bei seinen Interferometerkurven auf der Abszisse die Trommelteilungen des Interferometers aufgetragen. Nichols und Tear hielten die Trommelteilungen irrtümlicherweise für Wellenlängen, bezogen auf $10\,\mu$ als Einheit. Die Folge davon war ein völlig verändertes, falsches Bild der spektralen Zerlegung. Dies Bild war aber die Voraussetzung von Nichols und Tear für die obige Schlußfolgerung. Vgl. Nichols und Tear, Astroph. Journ. **61**, 34, 1926 und Rubens, Berl. Ber. 1911, S. 670, Fig. 4.

IV. In diesem Zusammenhang mag ganz kurz eine Untersuchung der Emissionsbedingungen der ultraroten Strahlung von G. Laski* erwähnt werden. Laski untersuchte u. a. die Abhängigkeit der Intensität der Strahlung von der Klemmenspannung der die Strahlung emittierenden Bogenlampe. Die Bogenlampe war ein Quecksilberpunktlämpchen. Sie erhielt das interessante Ergebnis, daß die Intensität der Strahlung sprunghaft von 5 zu 5 Volt zunahm. Bedenkt man, daß das Anregungspotential der Linie 2537 des Quecksilbers 4,9 Volt beträgt, dann wird man versucht sein, diese Tatsache mit der Anregung dieser Linie in Zusammenhang zu bringen. In Verbindung mit den unter I., II. und III. mitgeteilten Versuchen dürfte diese Deutung richtig sein.

Diskussion. Ehe wir die Versuchsergebnisse diskutieren, mögen noch einmal alle durch Versuche festgelegten Eigenschaften der ultraroten Hg-Strahlung zusammengestellt werden.

1. Die interferometrischen und Gittermessungen von Rubens ergeben übereinstimmend für die Abhängigkeit der Intensität der Strahlung von der Wellenlänge eine Kurve zwischen etwa 200 μ bis 400 μ, die bei 218 μ und 343 μ Maxima hat.

2. Die Strahlung wird von normalem Quecksilberdampf bis zu Drucken von 1 Atm. nicht absorbiert.

3. Die Abhängigkeit der Intensität der Strahlung von der Klemmenspannung der emittierenden Bogenlampe ergibt eine sprunghafte Intensitätssteigerung von 5 zu 5 Volt.

4. Die Strahlung wird bei Zusatz von Wasserstoff zur Emissionslampe ausgelöscht, bei Zusatz von Stickstoff eher verstärkt.

5. Die Strahlung wird von nachleuchtendem Quecksilberdampf absorbiert.

6. Die Strahlung wird von Hg-Dampf bei einem Dampfdruck von 15 bis 20 mm absorbiert, wenn der Dampf durch 4,9 Volt-Elektronen angeregt wird.

Alle angestellten Versuche lassen übereinstimmend erkennen, daß für den Träger der langwelligen ultraroten Strahlung ein Anregungszustand des Quecksilberdampfes notwendig und hinreichend ist, den man durch 4,9 Volt-Elektronen unmittelbar oder mittelbar erreichen kann. Ganz eindeutig folgt dies aus dem unter 2. und 6. genannten Absorptionsversuch. Diesem Anregungszustand entspricht bei dem Hg-Atom das $2\,^3P_1$- und $2\,^3P_0$-Niveau. Die Strahlung kann daher nur von einem an-

* G. Laski, ZS. f. Phys. **10**, 353, 1922.

geregten Hg_2-Molekül emittiert werden und muß wegen der großen Masse des Quecksilbers das Rotationsschwingungsspektrum eines solchen Moleküls sein*.

Wir haben nun zu prüfen, ob die ultrarote Strahlung von einem normal angeregten Hg_2-Molekül emittiert wird oder von einem metastabil angeregten. Zur Entscheidung dieser Frage greifen wir auf die unter 5. und 6. genannten Absorptionsversuche zurück. Danach ist die Absorption außerordentlich stark. Insbesondere ist dies bei dem unter 5. aufgezählten Versuch auch in dem Teil des Absorptionsrohres der Fall, in dem sicher wegen der größeren Lebensdauer metastabile Anregungszustände vorherrschen. Die Stärke der Absorption ist nun aber abhängig von der Zahl der angeregten Moleküle und der Lebensdauer des Anregungszustandes. Denn ein metastabil angeregtes Hg_2-Molekül, dessen Lebensdauer mindestens 10^{-3} sec beträgt, kann in dieser Zeit 10^9 Wellenzüge einer Frequenz absorbieren, für die $\lambda = 300\,\mu$ ist, ein normal angeregtes hingegen nur 10^5 Wellenzüge der gleichen Frequenz, da die Lebensdauer eines solchen Moleküls 10^4 mal kleiner ist. Ist also ein metastabil angeregtes Hg_2-Molekül der Träger der ultraroten Strahlung, dann ist die Absorption dieser Strahlung mehr als 10^4 mal größer, als wenn ein normal angeregtes der Träger wäre. Bedenken wir, daß die metastabilen Anregungszustände in dem oben genannten Versuch vorherrschen, dann können wir im Zusammenhang mit dem eben Gesagten aus der Stärke der Absorption schließen, daß der Träger des Rotationsschwingungspektrums ein metastabil angeregtes Hg_2-Molekül ist. Nach dieser Überlegung und den angestellten Versuchen wäre somit die Richtigkeit der Annahme von Franck und Grotrian erwiesen**.

Wir haben uns nun noch die Entstehung eines metastabil angeregten Hg_2-Moleküls zu überlegen. Zu diesem Zweck legen wir unseren Betrachtungen den unter II. mitgeteilten Absorptionsversuch zugrunde.

---

* Das Rotationsspektrum des HgH-Moleküls liegt etwa bei 100 bis 1000 μ. Da das Hg_2-Molekül eine größere Masse und wegen der losen Bindung auch einen größeren Kernabstand hat, muß das Rotationsspektrum des Hg_2-Moleküls bei sehr viel größeren Wellenlängen liegen als das von Rubens gefundene Spektrum.

** Da ein metastabil angeregtes Quecksilbermolekül nach den Versuchen der Träger eines Rotationsschwingungsspektrums ist, muß es auch ein elektrisches Dipolmoment haben. Dann muß es aber auch ein Rotationsspektrum aussenden. Das Auffinden dieses Rotationsspektrums ist das Ziel einer Arbeit, die der Verfasser zurzeit vorbereitet.

Die Anregung des Hg-Dampfes erfolgt durch 4,9 Volt-Elektronen. Die Entstehung kann in diesem Falle 1. aus angeregten und unangeregten Atomen, 2. durch Anregung neutraler Moleküle erfolgen.

1. In dem ersten Falle kann die Bildung eines metastabil angeregten Moleküls durch einen Dreierstoß erfolgen, indem ein angeregtes Atom mit zwei normalen zusammentrifft, wobei das eine davon die Überschußenergie aufnimmt. Durch einen Zweierstoß könnte eine derartige Molekülbildung nur eintreten, wenn die Überschußenergie als Wiedervereinigungsleuchten ausgestrahlt wird.

Ist das Atom metastabil angeregt, dann wird eine metastabile Molekülkonfiguration in den meisten Fällen bzw. fast immer eintreten, da metastabil angeregte Quecksilberatome nach Versuchen von Orthmann und Pringsheim* mehr als 10^4 Zusammenstöße erleiden können, ehe sie ihre Anregungsenergie verlieren.

Ist das angeregte Atom im $2\,^3P_1$-Zustand angeregt, dann kann es einmal einem analogen Prozeß unterliegen, aber auch durch einen Zweierstoß ein metastabil angeregtes Quecksilberatom schaffen, das dann ziemlich sicher die Bildung eines metastabilen Moleküls herbeiführt.

2. Die Entstehung eines metastabil angeregten Quecksilbermoleküls aus einem neutralen wäre in folgender Weise möglich. Ein neutrales Hg_2-Molekül stößt mit einem 4,9 Volt-Elektron oder einem angeregten Atom zusammen, nimmt die Anregungsenergie auf und gibt den Überschuß** der Bindungsenergie plus eventuellen Überschuß der Anregungsenergie an den Stoßpartner ab.

Eine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Bildungsart metastabil angeregter Quecksilbermoleküle dürfte nur in dem Sinne zu treffen sein, daß die unter 1. genannte am häufigsten ist.

Zusammenfassung. Es werden die Bedingungen der Emission und Absorption der von Rubens gefundenen ultraroten Strahlung des Hg studiert. Dabei ergab sich:

1. Die Strahlung wird bei Zusatz von Wasserstoff zur Emissionslampe ausgelöscht, bei Zusatz von Stickstoff eher verstärkt.

2. Die Strahlung wird von angeregtem Hg-Dampf, der aus einem Hg-Lichtbogen herausdestilliert, absorbiert.

---

* W. Orthmann und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **35**, 626, 1926.

** Bekanntlich ist die Bindung eines angeregten Quecksilbermoleküls fester als die eines neutralen.

3. Die Strahlung wird von Hg-Dampf absorbiert, der durch 4,9 Volt-Elektronen angeregt wird.

Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, daß die Annahme von Franck und Grotrian, nach der der Träger der Strahlung ein metastabil angeregtes Hg_2-Molekül sein soll, richtig ist.

Die vorstehende Arbeit wurde im II. Physikalischen Institut in Göttingen unter der Leitung von Herrn Prof. Franck ausgeführt, der auch die Veranlassung zu dieser Arbeit gab. Herrn Prof. Franck möchte ich daher auch an dieser Stelle für das große Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte, und seine mannigfachen Unterstützungen vielmals danken. In gleicher Weise schulde ich den Herren Assistenten des Instituts großen Dank.

Über den allgemeinen thermodynamischen integrierenden Faktor der Entropiefunktion.

Von **A. Press** in New York.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1929.)

Der erste Teil dieser Arbeit handelt davon, daß im Gebiet der gesättigten Mischung der (p, v)-Ebene ein thermodynamischer integrierender Faktor nicht notwendig ist. Abgesehen von einer Konstanten integriert sich die Wärmegleichung zu $Q = U + pv$. Außerhalb dieses Gebietes kann man zu zwei Integrationsmethoden greifen. Die eine nimmt eine Wegfunktion wie etwa $p = f_2(v)$ an, indem sie eine willkürliche Beziehung zwischen den beiden, die thermodynamische Ebene bildenden Variablen definiert. Wenn man diese zu Anfang in die Energiegleichung einsetzt, erhält man einen integrierbaren Ausdruck, wie etwa $Q = U + \int f_2(v)\,dv$. Die zweite Methode erlaubt die sofort ausführbare direkte Integration durch Multiplizieren mit einer integrierenden Funktion μ, die in dem allgemeinen angegebenen mathematischen Fall von zwei Variablen abhängt. Da angenommen wird, daß die ganze Energiegleichung auf beiden Seiten hiermit multipliziert wird, muß das Ergebnis der Integration von der Form $\int \mu\,dQ = \int \mu(dU + p\,dv)$ sich auf die erste Form $Q = U + \int f_2(v)\,dv$ zurückführen lassen, vorausgesetzt, daß die Wegfunktion $p = f_2(v)$ zur Verifizierung hinterher eingesetzt wird. Die zweite Methode verdient vor der ersten so lange den Vorzug, als man sich mit sogenannten thermodynamischen Potentialeffekten beschäftigt.

Der zweite nun folgende Abschnitt beschäftigt sich im wesentlichen mit der Darstellung der thermodynamischen Oberflächenfunktion oder Charakteristik, wie sie manchmal genannt wird. Diese beruht auf einer Untersuchung der notwendigen Gleichgewichtsbedingungen, die zwischen den Variablen p, v und U bestehen müssen, wenn das System Wärme weder aufnehmen noch abgeben soll. So kann die Ausdehnung eine völlig freie in ein Vakuum sein nach der ursprünglichen Gay-Lussacschen Anordnung; hier wird, wenn im Anfangs- und Endzustand Gleichgewicht herrscht, U eine Konstante sein. Oder man kann eine vollständig adiabatische Ausdehnung betrachten. Es wird gezeigt, daß für die freie Ausdehnung, die (bei erreichtem Gleichgewicht) im wesentlichen, wenn auch nicht vollständig, isotherm verläuft, die Beziehung $pv = (\gamma - 1)U$

gilt. Für die adiabatische Ausdehnung, bei der äußere Arbeit geleistet wird, nimmt die Formel die Gestalt $pv^\gamma = \text{constans}$ an. Diese Gleichungen waren zur Integration nötig, im Zusammenhang mit der die notwendige Differentialbeziehung bestimmenden Gleichung, die befriedigt werden mußte, damit der Multiplikator μ ein integrierender Faktor im mathematischen Sinne wurde.

Die Gleichung, auf deren Lösung der zweite Teil zustrebte, lautete

$$\frac{\partial U}{\partial t} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial v} = \frac{\partial U}{\partial v} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t}(\mu p).$$

Dies wird nun im dritten Teil ausgeführt und es ergibt sich eine Funktionalgleichung der Form $\mu = v^{\gamma-1} \Psi \{\lg (U v^{\gamma-1})\}$. Es wird jedoch darauf hingewiesen, daß die für μ abgeleitete Funktionalbeziehung wesentlich davon abhing, daß für die Darstellung der Energiegleichung

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right) dt + \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right) dv$$

v und t als unabhängige Variable gewählt waren. Im Gegensatz zu den bisher benutzten Variablen werden im vierten Teil U und v allein als unabhängige Variable angesehen. Die Energiegleichung behält daher die Form $dQ = dU + p\,dv$. Es wird gezeigt, daß der integrierende Faktor unter diesen Umständen die Form $\mu = U^{-1} \overline{\Psi} \{\lg (U^{\frac{1}{\gamma-1}} \cdot v)\}$ annimmt.

Auf den ersten Blick könnte man annehmen, daß die beiden Funktionalformen für μ im wesentlichen identisch wären. Dies wird daher im fünften Teil untersucht. Es wird durch Gleichsetzen der beiden eben abgeleiteten Funktionalgleichungen gezeigt, daß eine resultierende Funktionalgleichung

$$x \cdot \Psi \{\lg x\} = \overline{\Psi} \left\{\frac{1}{\gamma - 1} \lg x\right\}$$

erfüllt werden muß. Diese führt nach ihrer Lösung zu dem Ergebnis, daß der integrierende Faktor μ auf den sehr einfachen algebraischen Ausdruck $\mu = B \cdot v^{2(\gamma-1)} \cdot U$ beschränkt wird. Der Funktionalcharakter ist also dadurch vollständig verschwunden und nur eine spezielle Form von μ angegeben. Es zeigt sich klar, daß, wenn wir nun nach Art der klassischen Theorie nach freier Wahl μ als durch die Beziehung $\mu = \frac{1}{t}$ definiert ansehen, dann notwendigerweise $U = C \frac{1}{t \cdot v^{2(\gamma-1)}}$ wird und

wir für die Zustandsgleichung nur den Ausdruck

$$pv = (\gamma - 1)\,U = \frac{C(\gamma - 1)}{t \,.\, v^{2(\gamma-1)}}$$

erhalten, was sehr unbefriedigend ist.

Daher behandelt der sechste Teil die möglichen Formen der Zustandsgleichung, die eine Substanz haben kann, wenn sie nur durch die Bedingung beschränkt ist, daß der integrierende Faktor in der (v, t)-Ebene noch klassisch durch die Formel $\mu = \frac{1}{t}$ befriedigt wird. Die im fünften Abschnitt ausgearbeitete Annahme der Äquivalenz der Funktionalformen von μ wird völlig beiseite gelegt. Auf diese Art reduziert sich die differentielle Bedingungsgleichung für μ auf

$$\frac{\partial U}{\partial v} + \frac{\gamma - 1}{v}\,U = (\gamma - 1)\,\frac{t}{v}\,\frac{\partial U}{\partial t}.$$

Es wird gezeigt, daß die Lösung zu dem Funktionalausdruck $U = v^{1-\gamma} \,.\, F\{\lg(tv^{\gamma-1})\}$ führt. Dies heißt natürlich, daß ganz allgemein die Zustandsgleichung mit $\mu = \frac{1}{t}$ durch $pv = (\gamma - 1)v^{1-\gamma} \,.\, F\{\lg(t \,.\, v^{\gamma-1})\}$ gegeben ist, eine gegenüber der in dem van Laarschen Buch „Die Zustandsgleichung", S. 92, gegebenen empirischen Formel, die auf eine Anregung von Kamerlingh Onnes zurückgeht, wesentlich verbesserte Form.

Der siebente und letzte Teil ist nun dem Aufbau einer geeigneten Zustandsgleichung in Reihenform gewidmet, der sich auf die Funktionallösung des vorhergehenden Abschnittes stützt. Es zeigt sich, daß zwei Gleichungen entstehen. Die eine ist besonders für hohe Temperaturen und große Verdünnungen geeignet und lautet

$$pv = (\gamma - 1)\left\{a_1 t + \frac{a_0}{v^{\gamma-1}} + \frac{a_{-1}}{t \,.\, v^{2(\gamma-1)}} + \cdots\right\}.$$

Die zweite, die sich tiefen Temperaturen besser anpaßt, hat die Form

$$pv = (\gamma - 1)\left\{a_1 t + a_2 t^2 v^{2(\gamma-1)} + a_3 t^3 v^{3(\gamma-1)} + \cdots\right\}.$$

Über die Notwendigkeit eines integrierenden Faktors. Nach Andrews teilt sich die (p, v)-Ebene allgemein in ein Flüssigkeitsgebiet, ein Koexistenzgebiet von Flüssigkeit und Dampf, ein Dampfgebiet und ein Gasgebiet. Die Isothermen sind in Fig. 1 angedeutet. Sie zeigen, daß, obgleich die Energiegleichung immer

$$dQ = dU + p\,dv \qquad (1)$$

lautet, daraus doch nicht folgt, daß der Druck p für alle diese Gebiete eine Funktion von zwei Variablen ist. Im Koexistenzgebiet ABC werden die Isothermen durch Linien gegeben, die der Volumenachse parallel laufen. Also ist der Druck p eher eine Funktion der Temperatur t als des Volumens v. Und infolgedessen kann im Koexistenzgebiet ABC die Gleichung (1) ohne die Benutzung eines integrierenden Faktors integriert werden. Es wäre daher möglich, (1) in der Form

$$Q = U + pv \quad \text{(für das Koexistenzgebiet } ABC\text{)} \tag{2}$$

zu schreiben, wenn man von einer Integrationskonstanten absieht.

Außerhalb des Koexistenzgebietes und besonders im Hinblick auf den gasförmigen Zustand muß man

$$p = f(v, t) \tag{3}$$

schreiben. Hierdurch soll angedeutet werden, daß die thermodynamische Flächenfunktion nicht nur eine Beziehung zwischen drei Variablen p, v

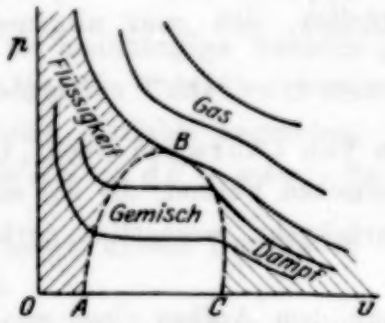


Fig. 1.

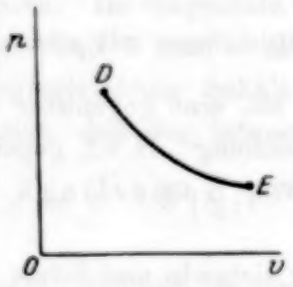


Fig. 2.

und t herstellen soll, sondern daß sie darüber hinaus als mathematisch regulär angenommen wird.

Durch Einsetzen der thermodynamischen Flächenfunktion in die Energiegleichung (1) entsteht

$$dQ = dU + f(v, t)\,dv. \tag{4}$$

Eine solche Funktion ist nun keineswegs integrierbarer als die Gleichung (1), aus der sie abgeleitet ist. Daher ist außerhalb des Koexistenzgebietes außerdem zur Ausführung der Integration noch eine Wegbeziehung notwendig, die auf irgend eine geeignete Weise den speziellen Integrationsweg (z. B. DE in Fig. 2) festlegt. Wir wollen daher annehmen, daß die dem Wege DE in der (p, v)-Ebene der Fig. 2 zugeordnete notwendige Wegbeziehung durch

$$t = F(v) \quad \text{(für den Weg } DE\text{)} \tag{5}$$

gegeben sei. Dann hat jeder Punkt der Kurve DE einen eigenen Temperaturwert. Führt man (5) in (3) ein, so erhält man die äquivalente Wegbeziehung

$$p = f(v, t) = f_1(v, F) = f_2(v). \tag{6}$$

Erst durch Einsetzen von (6) in (1) oder (5) in (4) wird (1) zu einer im zugehörigen Nicht-Koexistenzgebiet integrierbaren Funktion. So gibt (6) in (1) eingesetzt:

$$dQ = dU + p\,dv = dU + f_2(v)\,dv, \tag{7}$$

eine integrierbare Funktion, denn aus (7) ergibt sich

$$Q = U + \int f_2(v)\,dv. \tag{8}$$

Es ist jedoch keineswegs notwendig, eine Wegfunktion (5) in eine Differentialbeziehung der Form (4) einzuführen und hinterher zu integrieren. Es bietet gewisse Vorteile, wenn man zunächst die differentielle Form von (4) vermeidet und erst später die zugehörige Wegfunktion, wie etwa (5), je nach Bedarf einführt. Für den letzteren Zweck ist ein integrierender Faktor von wesentlichster Bedeutung.

Gehen wir von einer Gleichung der Form (4) aus, die zwei unabhängige Variable v und U enthält, so wird es im Augenblick vorteilhafter sein, die gleiche Beziehung in die Form

$$dQ = \frac{\partial U}{\partial t}\,dt + \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right)dv \tag{9}$$

zu kleiden. Anstatt U und v sind nun t und v die unabhängigen Variablen. Man sieht, daß (9) die Beziehung (3) einschließt, nach der p als Funktion von v und t allein ausdrückbar ist, außerdem wird aber noch vorausgesetzt, daß die innere Energiefunktion U ebenfalls als Funktion der beiden unabhängigen Variablen v und t darstellbar ist. Wenn nun (9) integrierbar gemacht werden soll, ohne zunächst eine spezielle Wegfunktion anzugeben, so kann ein Faktor μ auf beiden Seiten eingeführt werden, ohne daß dadurch die wirkliche Beziehung (9) im mindesten geändert würde. Denn wir können (9) durch

$$\mu\,dQ = \left(\mu\,\frac{\partial U}{\partial t}\right)dt + \left\{\mu\left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right)\right\}dv \tag{9a}$$

ersetzen. Damit die Funktion μ (für den allgemeinen Fall) brauchbar ist, muß sie eine passende Funktion der beiden unabhängigen Variablen t und v sein, also

$$\mu = \mathfrak{F}(v, t). \tag{10}$$

Außerdem müssen wir natürlich die Eulersche Bedingung ansetzen, daß nämlich μ der Forderung

$$\frac{\partial}{\partial v}\left\{\mu\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v\right\}_t = \frac{\partial}{\partial t}\left\{\mu\left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t + p\right]\right\}_v \tag{11}$$

genügen muß. Diese letzte Gleichung führt zu dem wichtigen Ergebnis, daß die Beziehung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_t = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t \cdot \left(\frac{\partial \mu}{\partial t}\right)_v + \frac{\partial}{\partial t}(\mu p) \tag{12}$$

erfüllt werden muß. Eine Gleichung der Art von (12) spielt insofern eine wichtige Rolle, als sie den integrierenden Faktor μ funktional mit den Variablen U, v, p und t verknüpft.

Ehe wir (12) integrieren können, wird es nötig sein, eine weitere Funktionalbeziehung abzuleiten, die im wesentlichen den Druck p als Funktion von v, U und einer Konstanten γ liefert.

Ist eine Gleichung (9a) durch passende Wahl von μ integrierbar geworden, so haben wir natürlich

$$\int \mu\, dQ = \int [\mu (dU + p\, dv)]. \tag{13}$$

Das Ergebnis (13) kann jetzt zusammen mit jeder gewünschten Wegfunktion, wie etwa (5), benutzt werden und muß sich durch Kürzen auf beiden Seiten auf die Gleichung

$$Q = U + \int f_2(v) . dv \tag{8}$$

reduzieren. Die allgemeine Integralform (13) spielt eine wichtige Rolle, wenn man die Eigenschaften anderer thermodynamischer Ausdrücke untersuchen will, ohne in den Anfang der Arbeit die Wegfunktion einführen zu müssen. Hierdurch bleibt die größere Allgemeinheit gewahrt.

Zustandsgleichung und γ-Beziehung. Setzen wir wieder die Energiebeziehung

$$dQ = dU + p\, dv \tag{1}$$

an die Spitze, so muß außerhalb des Koexistenzgebietes gelten:

$$d(pv) = p\, dv + v\, dp. \tag{14}$$

(1) läßt sich in der Form

$$dQ = d(U + pv) - v\, dp \tag{15}$$

schreiben. Man muß dabei im Auge behalten, daß dQ immer bedeutet, daß dem System Wärmeenergie zugeführt oder entnommen

wird. Andererseits kann $p\,dv$ in (1) gleich oder ungleich der geleisteten mechanischen Arbeit dW sein. Mit der irreversiblen Ausdehnung in ein endliches Vakuum ist keine äußere mechanische Arbeit dW verbunden. Es ist daher wichtig, festzulegen, ob

$$p\,dv = dW \tag{16}$$

ist oder nicht. Bei der isothermen Ausdehnung eines idealen Gases in ein endliches Vakuum würde die rechte Seite von (1) noch ein vollständiges Differential sein, wenigstens im mathematischen Sinne. Trotzdem würde die linke Seite Null sein. Die rechte Seite bezieht sich auf den physikalischen Zustand des Körpers und berücksichtigt nicht eine mögliche freie Ausdehnung. Die linke Seite dagegen bezieht sich nur auf den Wärmeübergang zum System oder von dem System als solchem und wird daher durch jede freie Ausdehnung beeinflußt. Wenn Wärme zugeführt wird, so muß sie entweder in dU oder in $p\,dv$ oder in beiden auftreten. Wenn sie in $p\,dv$ auftritt, so muß dieser Teil von dQ dW entsprechen. Die richtige Deutung von $p\,dv$ ist wichtig, wenn nur eine Seite der Gleichung (1) genommen wird.

Nimmt das System keine Wärme dQ auf, so wird aus Gleichung (1)

$$0 = dU + p\,dv \tag{17}$$

und aus (15) wird

$$0 = d(U + pv) - v\,dp. \tag{18}$$

Bezüglich dU ergeben (18) und (17)

$$\frac{d(U+pv)}{dU} = v\frac{dp}{dU} = \frac{v\,dp}{-p\,dv} = 1 + \frac{d(pv)}{dU}. \tag{19}$$

Aber aus (14) folgt auch

$$\frac{d(pv)}{dv} = p + v\frac{dp}{dv}, \tag{20}$$

was mit (19) zusammen

$$-\frac{v}{p}\cdot\frac{dp}{dv} = 1 - \frac{1}{p}\cdot\frac{d(pv)}{dv} = 1 - \frac{v}{(pv)}\cdot\frac{d(pv)}{dv} \tag{21}$$

ergibt; wir haben also

$$1 + \frac{d(pv)}{dU} = 1 - \frac{1}{(pv)}\cdot\frac{d(pv)}{\frac{1}{v}\cdot dv}. \tag{22}$$

Die abhängige Variable in (22) ist nun (pv) und die unabhängigen Variablen dU und $1/v\,.\,dv$ sind separiert. Setzt man also die beiden

Seiten gleich einer Konstanten γ, so kann die Gleichung (22) gelöst werden. Wir müssen also setzen

$$\left.\begin{aligned} 1+\frac{d(pv)}{dU} &= \gamma, \\ 1-\frac{1}{(pv)}\cdot\frac{d(pv)}{\frac{1}{v}\cdot dv} &= \gamma. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Die erste der beiden Gleichungen (23) gibt sofort die Ausdehnung bei konstanter innerer Energie

$$pv = (\gamma-1)U, \tag{24}$$

wenn man von einer Integrationskonstanten absieht. Die andere Gleichung wird erfüllt, wenn man das Gesetz der adiabatischen Ausdehnung hinschreibt:

$$pv^{\gamma} = \text{constans}. \tag{25}$$

Die Gleichungen (24) und (25) sind die beiden gesuchten Zustandsgleichungen.

Die notwendige Funktionalbestimmungsgleichung für den integrierenden Faktor in der (v,t)-Ebene. Nehmen wir die Bestimmungsgleichung für μ in der (v,t)-Ebene, nämlich

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v\cdot\left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_t = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t\cdot\left(\frac{\partial \mu}{\partial t}\right)_v + \frac{\partial}{\partial t}(\mu p) \tag{12}$$

zusammen mit der Beziehung zwischen drei Variablen

$$pv = (\gamma-1)U, \tag{24}$$

welch letztere gleichzeitig mit dem Gesetz der adiabatischen Expansion (25) gilt, so kann p eliminiert werden. Denn wir können schreiben

$$\frac{\partial}{\partial t}(\mu p)_v = \frac{\partial}{\partial t}\left(\mu\frac{U}{v}\right)(\gamma-1) = \frac{\gamma-1}{v}\left\{U\left(\frac{\partial \mu}{\partial t}\right)_v + \mu\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v\right\}. \tag{26}$$

Führen wir dies in (12) ein, so ergibt sich bei geeigneter Zusammenfassung der Glieder

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v\left\{\left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_t - \frac{\gamma-1}{v}\mu\right\} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial t}\right)_v\left\{\frac{\gamma-1}{v}\cdot U + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t\right\}. \tag{27}$$

Hierdurch sind die Variablen getrennt, denn es ergibt sich aus (27)

$$\left.\frac{\left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_t - \frac{\gamma-1}{v}\mu}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial t}\right)_v} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t + \frac{\gamma-1}{v}U}{\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v}\cdot\right\} \tag{28}$$

In der Tat läßt sich jetzt leicht zeigen, daß die letzte Gleichung nur eine entwickelte Form der folgenden ist:

$$\left.\frac{\frac{\partial}{\partial v}\lg(\mu v^{1-\gamma})_t}{\frac{\partial}{\partial t}\lg(\mu v^{1-\gamma})_v} = \frac{\frac{\partial}{\partial v}\lg(U v^{\gamma-1})_t}{\frac{\partial}{\partial t}\lg(U v^{\gamma-1})_v}.\right\} \tag{29}$$

Diese drückt aber eine Jacobische Beziehung aus, so daß die allgemeine Lösung von (12) sofort folgt, und zwar die Funktionalbeziehung

$$\lg\left(\frac{\mu}{v^{\gamma-1}}\right) = \varphi\{\lg(U.v^{\gamma-1})\}. \tag{30}$$

Jedoch gilt die Gleichung (30) nur für die (v, t)-Ebene.

Eine bessere Form von (30) kann man erhalten, wenn man schreibt

$$z = \lg(U v^{\gamma-1}). \tag{31}$$

Wir können dann eine Funktion Ψ von (z) definieren, derart, daß

$$\Psi(z) = \lg^{-1}.\varphi\{\lg z\}. \tag{32}$$

Auf diese Art folgt

$$\lg\{\Psi(z)\} = \varphi\{\lg z\},$$

so daß mit (30) sofort folgt, daß

$$\mu = v^{\gamma-1}.\Psi\{\lg(U v^{\gamma-1})\} \tag{33}$$

Untersuchung der funktionalen Bestimmungsgleichung für den integrierenden Faktor μ in der (U, v)-Ebene. Das Ergebnis (33) erhielten wir dadurch, daß wir nach Gleichung (10) und nach der Energiegleichung (9a), die dieselben unabhängigen Variablen benutzt, μ als mögliche Funktion von v und t ansahen. Hier werden wir die Energiegleichung in der Form

$$dQ = dU + p\,dv \tag{1}$$

lassen und den integrierenden Faktor explizit als Funktion der beiden unabhängigen Variablen U und v darstellen; d. h. wir nehmen statt (10)

$$\mu = \mathfrak{F}_1(v, U). \tag{34}$$

Außerhalb des Koexistenzgebietes ist die thermodynamische Fläche immer noch durch die Beziehung

$$pv = (\gamma - 1)U \tag{35}$$

definiert.

Multiplizieren wir (1) auf beiden Seiten wie oben mit μ, so folgt

$$\mu\,dQ = \mu\,dU + \mu p.dv. \tag{36}$$

Die Bedingung für ein vollständiges Differential liefert dann

$$\frac{\partial}{\partial v}(\mu)_U = \frac{\partial}{\partial U}(\mu p)_v \tag{37}$$

Führen wir nun in Gleichung (37) die Zustandsgleichung (35) ein, so ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial v}(\mu)_U = \frac{\partial}{\partial U}\left\{\mu(\gamma-1)\frac{U}{v}\right\}_v = \frac{\gamma-1}{v}\cdot\frac{\partial}{\partial U}\{\mu U\}_v \tag{38}$$

Außerdem ist klar, daß die Beziehung

$$\frac{\partial}{\partial v}(\mu)_U = \frac{1}{U}\frac{\partial}{\partial v}(\mu U)_U \tag{39}$$

gelten muß, so daß wir in Wirklichkeit die Beziehung

$$\frac{1}{(\mu U)}\cdot\frac{\partial}{\partial v}(\mu U)_U = (\gamma-1)\frac{U}{v}\cdot\frac{1}{(\mu U)}\cdot\frac{\partial}{\partial U}(\mu U)_v \tag{40}$$

erfüllen müssen.

Machen wir nun die folgenden Substitutionen:

$$\left.\begin{aligned} du &= \frac{1}{v}\cdot dv; & u &= \lg(vC),\\ dw &= \frac{1}{\gamma-1}\frac{dU}{U}; & w &= \frac{1}{\gamma-1}\lg(DU),\\ & & Z &= \lg(\mu U), \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

so sieht man sofort, daß eine Trennung der Variablen erreicht ist; denn (40) reduziert sich nun zu

$$\frac{\partial Z}{\partial u} = \frac{\partial Z}{\partial w}. \tag{42}$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung ist

$$Z = F(u+w);$$

setzt man die alten Bezeichnungen wieder ein, so gibt das

$$\underline{\lg(\mu U) = F\{\lg(vU^{\frac{1}{\gamma-1}})\}.} \tag{43}$$

Also ist die Funktionalgleichung (43) eine allgemeine Lösung der differentiellen Bedingungsgleichung (37).

Eine handlichere Form von (43) kann man durch den Ansatz

$$\bar{\xi} = \lg(vU^{\frac{1}{\gamma-1}}) \tag{44}$$

erlangen; denn dann läßt sich (43) folgendermaßen schreiben:

$$\overline{\varphi r}(\bar{\xi}) = \lg^{-1}.F\{\lg\bar{\xi}\},$$

$$\underline{\mu = \frac{1}{U}\cdot\overline{\varphi r}\{\lg(U^{\frac{1}{\gamma-1}}.v)\}.} \tag{45}$$

Der Funktionalzusammenhang der integrierenden Faktoren. Man könnte denken, daß der integrierende Faktor μ von (45) für die (U, v)-Ebene dem integrierenden Faktor μ von (33) für die (v, t)-Ebene funktional äquivalent ist. Dem ist aber nicht so. Die Annahme, daß es sich funktional um das gleiche μ handelt, schränkt die Allgemeinheit des Ansatzes stark ein. Im vorliegenden Teile wollen wir die Folgerungen aus der Annahme untersuchen, daß die beiden μ gleich sind; hieraus läßt sich eine gewisse Zustandsgleichung ableiten. Es wird sich zeigen, daß die allgemein angenommene Bedingung $\mu = \frac{1}{t}$ hier überhaupt nicht zur idealen Gasgleichung $pv = Rt$ führt. Im letzten Teile wird die allgemeinste Zustandsgleichung für die Bedingung $\mu = \frac{1}{t}$ abgeleitet werden. Es wird sich herausstellen, daß sie sehr allgemeiner Art ist und sowohl die idealen Gasgesetze als auch das spezielle Ergebnis dieses Abschnitts umfaßt.

Man bemerkt, daß die Argumente $\bar{\xi}$ von (44) und z von (31) in Beziehung miteinander stehen. In der Tat können wir schreiben:

$$(\gamma - 1)\,\bar{\xi} = (\gamma - 1)\,\lg\left(v\,U^{\frac{1}{\gamma - 1}}\right) = z. \tag{46}$$

Da also die Funktionen $\varPsi$ und $\overline{\varPsi}$ die gleichen Variablen enthalten, folgt mit dem Ansatz

$$x = U v^{\gamma - 1}, \tag{47}$$

daß die entsprechenden μ-Funktionen

$$\mu = v^{\gamma - 1} \cdot \varPsi\,\{\lg x\} \tag{33}$$

und

$$\mu = \frac{1}{U} \cdot \overline{\varPsi}\left\{\lg\left(x^{\frac{1}{\gamma - 1}}\right)\right\} \tag{45}$$

lauten. Sollen nun die Gleichungen (33) und (45) gleichzeitig gelten, so muß man notwendigerweise

$$U v^{\gamma - 1} = x = \frac{\overline{\varPsi}}{\varPsi} = \frac{\overline{\varPsi}\left\{\frac{1}{\gamma - 1}\lg x\right\}}{\varPsi\,\{\lg x\}} \tag{48}$$

setzen. Dies führt zu der Funktionalbeziehung

$$x \cdot \varPsi\,\{\lg x\} = \overline{\varPsi}\left\{\frac{1}{\gamma - 1} \cdot \lg x\right\}. \tag{49}$$

Zur Lösung dieser letzteren setzen wir bequemlichkeitshalber

$$\lg x = y, \qquad \frac{1}{\gamma - 1} = \alpha, \qquad x = e^{y}. \tag{50}$$

(49) geht dann in die Form

$$\overline{\Psi}\,\{\alpha y\} = e^{y}\,\Psi(y) \tag{51}$$

über. Diese Gleichung müßte für alle Werte von y ebenso wie für alle Parameterwerte α gelten. Wir können daher α als unabhängige Variable neben y betrachten. Partielle Differentiation nach y ergibt

$$\frac{\partial\overline{\Psi}}{\partial y} = \frac{d\overline{\Psi}}{d(\alpha y)}\cdot\frac{\partial(\alpha y)}{\partial y} = \frac{d\overline{\Psi}}{d(\alpha y)}\cdot\alpha. \tag{52}$$

Es folgt also

$$\frac{\partial\overline{\Psi}}{\partial y} = \alpha\,\frac{\partial\overline{\Psi}}{\partial(\alpha y)} = \Psi\,.\,e^{y} + e^{y}\cdot\frac{d\Psi}{dy}. \tag{53}$$

Andererseits liefert Differentiation nach α

$$\frac{\partial\overline{\Psi}}{\partial\alpha} = \frac{d\overline{\Psi}}{d(\alpha y)}\cdot\frac{\partial(\alpha y)}{\partial\alpha} = y\cdot\frac{\partial\overline{\Psi}}{\partial(\alpha y)} = \frac{y}{\alpha}\cdot\frac{\partial\overline{\Psi}}{\partial y}. \tag{54}$$

Da die rechte Seite von (51) α nicht enthält, muß also offensichtlich

$$\frac{\partial\overline{\Psi}}{\partial\alpha} = 0 = \frac{y}{\alpha}\cdot\frac{\partial\overline{\Psi}}{\partial y} = \frac{y}{\alpha}\left\{\Psi + \frac{d\Psi}{dy}\right\} \tag{55}$$

gelten.

Diese Bedingung muß für alle Werte von y erfüllt sein, also

$$\Psi + \frac{d\Psi}{dy} = 0, \quad \underline{\Psi = A\,.\,e^{-y}}. \tag{56}$$

Diese Lösung der Funktionalgleichung (51) führt zu dem Ergebnis:

$$\Psi = A\,e^{-y} = A\,e^{-\lg x} = -\,A\,x = \Psi\,\{\lg x\},$$

$$\Psi\,\{\lg x\} = B\,U\,v^{\gamma-1} = \frac{\mu}{v^{\gamma-1}},$$

$$\underline{\mu = B\,.\,v^{2(\gamma-1)}\,.\,U.} \tag{57}$$

Wir kommen so zu dem wichtigen Ergebnis: die Voraussetzung der Äquivalenz zwischen den beiden ursprünglichen Formen von μ führt zu einer sehr bestimmten Funktionalbeziehung (57) mit recht begrenztem Charakter*.

Wenn wir nun untersuchen, was passiert, wenn wir

$$\mu = \frac{1}{t} \tag{58}$$

* Dagegen findet sich, daß das μ für die (p, v)-Ebene vom gleichen, durch $\mu = v^{\gamma-1}\,.\,\Phi\left\{\lg\left(U\,v^{\gamma-1}\right)\right\}$ gegebenen Funktionaltyp ist. Das macht aber das Ψ von (30) noch nicht notwendigerweise mit dem hier gegebenen Φ identisch.

als allgemein verwendbaren integrierenden Faktor setzen und ihn mit (57) in Zusammenhang bringen, so finden wir durch Substitution

$$B \cdot v^{2(\gamma-1)} U = \frac{1}{t},$$

$$U = C \cdot \frac{1}{t v^{2(\gamma-1)}}. \tag{59}$$

Dies führt natürlich nicht zur idealen Gasgleichung, denn wir haben

$$pv = (\gamma - 1) U = C \cdot \frac{\gamma - 1}{t v^{2(\gamma-1)}} \tag{60}$$

statt $pv = Rt$.

Im nächsten Abschnitt wird sich zeigen, daß der Ausdruck auf der rechten Seite als Spezialfall der allgemeineren Zustandsgleichung auftritt, die nur durch die Bedingung (58) eingeschränkt ist, und nicht durch die Äquivalenzbedingung, daß (33) gleich (45) sein soll.

Die möglichen Zustandsgleichungen für den integrierenden Faktor $\mu = \frac{1}{t}$ in der (v,t)-Ebene. Die ursprüngliche Bedingungsgleichung für die (v,t)-Ebene lautete

$$\frac{\left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_t - \frac{\gamma - 1}{v} \cdot \mu}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial t}\right)_v} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t + \frac{\gamma - 1}{v} U}{\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v}. \tag{28}$$

Interessant ist die Lösung nach U* unter Vorgabe der klassischen allgemeinen Bedingung

$$\mu = \frac{1}{t}. \tag{58}$$

Die linke Seite von (28) wird

$$-(\gamma - 1) \cdot \frac{\frac{\mu}{v}}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial t}\right)_v} = (\gamma - 1) \cdot \frac{t}{v}. \tag{61}$$

Wir müssen also die entstehende Gleichung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t + \frac{\gamma - 1}{v} \cdot U = (\gamma - 1) \cdot \frac{t}{v} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v \tag{62}$$

* Ein ziemlich begrenzter Lösungstyp wurde vom Verfasser schon in ZS. f. Phys. 1928, Heft 3/4, angegeben.

lösen. Division durch U auf beiden Seiten ergibt

$$\frac{\partial}{\partial v}\{(\lg U)_t + \lg(v^{\gamma-1})\} = (\gamma-1)\cdot\frac{t}{v}\cdot\frac{\partial}{\partial t}(\lg U)_v,$$

$$\frac{\partial}{\partial v}\{\lg(Uv^{\gamma-1})\}_t = (\gamma-1)\cdot\frac{t}{v}\cdot\frac{\partial}{\partial t}\{\lg(Uv^{\gamma-1})\}_v. \tag{63}$$

Es drängt sich also wiederum eine Jacobische Form auf, derart, daß nach Division gilt:

$$\frac{\frac{\partial}{\partial v}\{\lg(Uv^{\gamma-1})\}_t}{\frac{\partial}{\partial t}\{\lg(Uv^{\gamma-1})\}_v} = (\gamma-1)\frac{t}{v} = \frac{\frac{\partial}{\partial v}(\chi)_t}{\frac{\partial}{\partial t}(\chi)_v}. \tag{64}$$

Wir könnten dann schreiben:

$$\underline{\lg(Uv^{\gamma-1}) = \mathfrak{F}(\chi).} \tag{65}$$

Hat man also χ, so ist das Problem gelöst.

Durch Umordnen des rechten Teiles von (64) erhalten wir

$$\frac{1}{\frac{1}{t}}\cdot\frac{\partial\chi}{\partial t} = \frac{1}{\frac{\gamma-1}{v}}\cdot\frac{\partial\chi}{\partial v}. \tag{66}$$

Schreiben wir hierin

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{t}\cdot dt &= dx, \qquad \lg t = x, \\ \frac{\gamma-1}{v}\,dv &= dy, \qquad \lg v^{\gamma-1} = y, \end{aligned}\right\} \tag{67}$$

so wird aus (66)

$$\frac{\partial\chi}{\partial x} = \frac{\partial\chi}{\partial y}. \tag{68}$$

Die Lösung von (68) ist nun offensichtlich

$$\chi = f(x+y) = f\{\lg(tv^{\gamma-1})\}. \tag{69}$$

Daher ist die allgemeine Lösung von (62)

$$\lg(Uv^{\gamma-1}) = \mathfrak{F}[f\{\lg(tv^{\gamma-1})\}], \tag{70}$$

wofür man auch ebensogut

$$\lg(Uv^{\gamma-1}) = F\{\lg(tv^{\gamma-1})\} \tag{71}$$

schreiben kann. Dies liefert wiederum analog der in (30) und (33) gewählten Darstellungsform

$$U = \frac{1}{v^{\gamma-1}}\cdot F\{\lg(tv^{\gamma-1})\}. \tag{72}$$

Also ist die allgemeine Zustandsgleichung für alle möglichen Stoffe, die den Gesetzen

$$\mu = \frac{1}{t} \tag{58}$$

und

$$pv = (\gamma - 1)\, U \tag{35}$$

gehorchen, daher funktional durch den Ausdruck

$$pv = \frac{\gamma - 1}{v^{\gamma - 1}} \cdot F\{\lg (t \,.\, v^{\gamma - 1})\} \tag{73}$$

gegeben. Dieser wirft natürlich beträchtliches Licht auf die bisher benutzte Entwicklung

$$\frac{pv}{Rt} = 1 + \frac{a_1}{v} + \frac{a_2}{v^2} + \frac{a_3}{v^3} + \cdots \text{ usw.} \tag{74}$$

(Vgl. S. 92 in van Laar, Die Zustandsgleichung.)

Entwicklung für die Zustandsgleichung mit $\mu = \frac{1}{t}$ in der (v, t)-Ebene. Nachdem gezeigt ist, daß das Argument der Funktion U unter der Voraussetzung $\mu = \frac{1}{t}$ zwei Variable t und $v^{\gamma - 1}$ enthält, kann man schreiben:

$$U = \sum a_m t^m \,.\, v^{n(\gamma - 1)}. \tag{75}$$

Führt man (75) in die Gleichung

$$\frac{\partial U}{\partial v} + \frac{\gamma - 1}{v} U = (\gamma - 1) \frac{t}{v} \frac{\partial U}{\partial t} \tag{62}$$

ein, so ergibt sich

$$\sum a_m t^m \,.\, n(\gamma - 1)\, v^{n(\gamma - 1) - 1} + \frac{\gamma - 1}{v} \sum a_m t^m v^{n(\gamma - 1)}$$

$$= (\gamma - 1) \cdot \frac{t}{v} \cdot \sum a_m \,.\, m \,.\, t^{m - 1} \,.\, v^{n(\gamma - 1)}. \tag{76}$$

Suchen wir die Glieder aus, die zu dem Ausdruck $t^m \,.\, v^{n(\gamma - 1) - 1}$ gehören, so müssen wir die Beziehung

$$n + 1 = m, \qquad n = m - 1 \tag{77}$$

erfüllen. Es folgt so für unsere Entwicklung

$$pv = (\gamma - 1)\, U = (\gamma - 1) \sum a_m t^m \,.\, v^{(m - 1)(\gamma - 1)}. \tag{78}$$

Wählen wir daher eine in m fallende Reihe und beginnen mit $m = 1$, so haben wir

$$pv = (\gamma - 1) \left\{ a_1 t + \frac{a_0}{v^{\gamma - 1}} + \frac{a_{-1}}{t\, v^{2(\gamma - 1)}} + \frac{a_{-2}}{t^2 v^{3(\gamma - 1)}} + \cdots \right\}. \tag{79}$$

Man sieht sofort, daß dies den Fall (60) einschließt und außerdem die Zustandsgleichung eines idealen Gases, wenn man nur das erste Glied nimmt. Ferner zeigt sich, daß die van der Waalssche Gleichung nur näherungsweise eingeschlossen ist. Für große Werte von v oder t ist der sogenannte Boylepunkt angedeutet.

Entwickelt man nun in eine steigende Reihe und beginnt mit $m = 1$ so ergibt sich

$$pv = (\gamma - 1)\{a_1 t + a_2 t^2 v^{2(\gamma-1)} + a_3 t^3 v^{3(\gamma-1)} + \cdots\}. \qquad (80)$$

Diese letztere Gleichung ist geeigneter für Arbeiten bei tiefen Temperaturen und bei Bruchteilen des Normalvolumens. Dagegen eignet sich die Gleichung (79) besser für die Arbeit bei hohen Temperaturen und großen Volumina v.

Kinematographie auf ruhendem Film und mit extrem hoher Bildfrequenz.

Von **C. Cranz** und **H. Schardin** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 42 Abbildungen. (Eingegangen am 23. April 1929.)

Es wird eine Einrichtung beschrieben, mittels derer man imstande ist, rasch verlaufende Vorgänge, auch solche mit Schlierenbildung, durch eine Reihe von getrennten Einzelbildern derart zu registrieren, daß bei einer auch noch so hohen Bilderfrequenz die einzelnen Bilder stets die gleiche brauchbare Größe erhalten. Der Zeitabstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bildern kann dabei reguliert werden von etwa einer zehntel bis zu einer dreimillionstel Sekunde; einer noch weiteren Verkleinerung dieses Zeitabstandes steht prinzipiell nichts im Wege. Einige Anwendungen der Einrichtung werden besprochen.

I. Einleitung.

Vor 19 Jahren ist der eine von uns* mit Benutzung von elektrischem Funkenlicht zu einer kinematographischen Bilderfrequenz von 5000/sec und drei Jahre später, zusammen mit Br. Glatzel**, unter Verwendung von Gleichstromlöschfunken und einer Schellerschen Funkenstrecke zu einer Bilderfrequenz von 100000/sec gelangt. Bei diesen Verfahren wurden die aufeinanderfolgenden Bilder auf einer durch einen Elektromotor in rasche Umdrehung versetzten Trommel von z. B. 160 cm Umfang, die mit einem Filmband oder einem Bromsilberpapierband bespannt worden war, photographisch aufgenommen. Wegen der beschränkten mechanischen Festigkeit des Filmbandes konnte man mit der Drehzahl des Motors nicht höher als bis zu 6000/min gehen. Sollte daher eine Bilderfrequenz von 100000/sec erzeugt werden und sollten dabei die Einzelbilder reinlich voneinander getrennt erscheinen, so konnte das einzelne Bild nur eine Höhe von $\frac{1600 \cdot 6000}{60 \cdot 100000}$ oder von 1,6 mm haben. Auch wenn der Film auf der Innenseite des Trommelrandes angebracht würde, wäre zur Gewinnung einer Bilderhöhe gleich derjenigen der gewöhnlichen Kinematographenbilder (1,8 cm) bei der Bilderfrequenz von 100000 Hertz eine Tourenzahl dieser Trommel von mehr als 67000/min erforderlich; eine

* C. Cranz: Ein ballistischer Kinematograph. ZS. für das ges. Schieß- und Sprengstoffwesen **4**, 321, 1909, und Dtsch. Mechanikerzeitung 1909, S. 173, Nr. 18; vgl. auch Br. Glatzel, Die elektrischen Methoden der Momentphotographie, Samml. Vieweg, Heft 21, Braunschweig 1915; sowie V. von Niesiolowski, in Geiger und Scheel, Hdb. der Physik, Bd. II, S. 275ff., 1926.

** C. Cranz und Br. Glatzel, Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges. **14**, 525, 1912, Nr. 10.

derartig hohe Drehzahl der Trommel würde selbstverständlich völlig unmöglich sein.

Man kann daran denken, folgende Anordnung zu verwenden, die der eine von uns* 1912 zu einigen wenigen Versuchen benutzt hat: An dem einen Ende eines Schnellaufmotors M (siehe Fig. 1a) wird ein Spiegel S (gleichschenklig rechtwinkliges Prisma) befestigt, der gegen die Achse um 45^0 geneigt ist. In einem zur Motorachse senkrechten Kreis durch

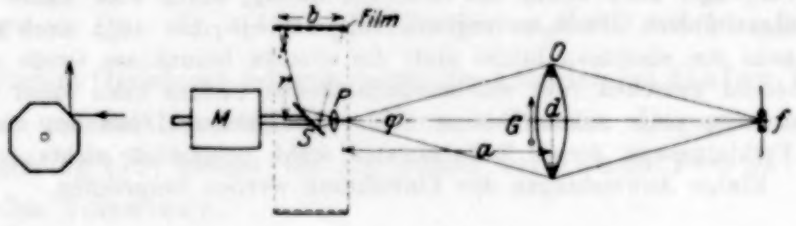


Fig. 1b. Fig. 1a.

Funkenkinematographie mit rotierendem Spiegel.

die Spiegelmitte und mit dem Mittelpunkt in der Motorachse liegt die Mittellinie eines ringförmigen Filmbandes, auf welchem die sukzessiven Bilder eines Gegenstandes G dadurch erzeugt werden, daß während der Rotation des Spiegels die Funkenstrecke f mit der gewünschten Frequenz aufleuchtet.

Es läßt sich jedoch leicht zeigen, daß es auch nach dieser Methode praktisch fast unmöglich ist, solch hohe Frequenzen zu erreichen, wie wir sie nach dem im nächsten Abschnitt beschriebenen Verfahren erzeugt haben:

Die Beleuchtungsfunkenstrecke wird von dem Objektiv O in der Nähe des Objektivs P scharf abgebildet. Das auf dem Film erzeugte Bild habe einen Durchmesser b. Die Entfernung vom Spiegel bis zum Film sei r. Es gelten dann folgende Beziehungen:

$$\varphi \approx \frac{d}{a}$$

$$b \approx r \,.\, \varphi = r \,.\, \frac{d}{a} \,.$$

Die Zeit, die zwischen dem Aufleuchten zweier aufeinanderfolgender Funken vergehen muß, damit sich Bild neben Bild reiht, ist:

$$T = \frac{1}{n} \cdot \frac{b}{2\,r\,\pi}$$

(wo n die sekundliche Umdrehungszahl des Motors).

---

* Vgl. C. Cranz, Lehrb. der Ball. Bd. III; 1. Aufl., Leipzig, B. G. Teubner, 1913, S. 76 und 2. Aufl., Berlin, J. Springer, 1827, S. 93. Ob derartige Versuche mit einem schiefgestellten Spiegel und mit Funkenbeleuchtung schon früher von anderer Seite gemacht worden sind, ist uns nicht bekannt geworden.

Also ist die Bildfrequenz gegeben durch

$$f = \frac{2r\pi n}{b} = \frac{2r\pi na}{r.d} = \underline{2\pi\frac{na}{d}};$$

d. h. unabhängig von r.

Schätzen wir nach dieser Formel die maximale Frequenz: Mit n ist man mit den modernsten Hilfsmitteln bis auf 600 Hertz (36000 Umdr. pro min) gekommen. d muß mindestens gleich 20 cm sein, wenn man ein einigermaßen brauchbares Gesichtsfeld haben will. Und die Größe a wird man wohl schwerlich über 20 m steigern können (erstens aus räumlichen Gründen, zweitens infolge der begrenzten Helligkeit eines Funkens). Das ergäbe dann eine maximale Bildfrequenz von

$$f_{max} = 2\pi . \frac{600 . 2000}{20} = \underline{377000 \text{ Bilder pro sec.}}$$

Mit den jetzigen Hilfsmitteln des Instituts ($n = \frac{16000}{60}$, $d = 20$ cm, $a = 540$ cm) könnten wir nach dieser Methode erreichen:

$$f = 2\pi \frac{16000}{60} \cdot \frac{540}{20} = \underline{45000 \text{ Bilder pro sec.}}$$

Eine Verdoppelung der Frequenz könnte man noch bei Inkaufnahme anderer Nachteile mit einer Spiegelung nach Fig. 1b erzielen *.

In viel einfacherer Weise sind wir dagegen nach der folgenden Methode bis zu Frequenzen von mehreren Millionen gelangt.

II. Anordnung für die Kinematographie auf ruhendem Film oder auf ruhenden photographischen Platten.

In der schematischen Fig. 2 sollen mit $f_1, f_2, \ldots f_8$ acht getrennte Beleuchtungsstrecken bezeichnet sein, die zur Verhütung eines seitlichen Springens der Funken in gläserne Kapillarröhrchen eingeschlossen sind. O ist ein photographisches Objektiv von 270 cm Brennweite und 20 cm freier Öffnung, hergestellt von der optischen Firma Gramatzki in Berlin. G ist der Gegenstand (Geschoß, Wellenschliere usw.), dessen rasch vor sich gehende Änderungen photographisch aufgenommen werden sollen. $P_1, P_2, \ldots P_8$ sind acht Protare von je 59 cm Brennweite; diese sind so eingestellt, daß unmittelbar vor der freien Öffnung jedes Protares das Bild der zugehörigen Beleuchtungsfunkenstrecke entsteht, und wenn speziell auch Schlieren aufgenommen werden sollen, so wird an der betreffenden

* Siehe auch J. A. Anderson und Sinclair Smith in The Astrophys Journ. **64**, 300, 1929.

Stelle je eine Schlierenblende vor das Protar eingeschoben. Ein Filmstreifen $F_1 F_8$ oder statt dessen acht getrennte photographische Platten F_1, F_2, ... F_8 vom Format 4,5 × 6 cm stehen hinter den Protaren, in einem solchen Abstand, daß auf dem Film bzw. den Platten das Bild des Gegenstandes G scharf erscheint. Dieses Bild von G befindet sich dann als Schattenbild innerhalb eines hellen Kreises, der durch die Öffnung des Objektivs O erzeugt wird. Wird zuerst der Beleuchtungsfunke f_1 ausgelöst, so bildet sich der Gegenstand G auf der Platte F_1 ab; darauf geht der zweite Beleuchtungsfunke in f_2 über, und es entsteht ein Bild von G auf der zweiten Platte F_2 usw. Man sieht also, daß bei einer noch so raschen Folge des Aufleuchtens der Beleuchtungsfunkenstrecken die Bilder des Gegenstandes G auf den photographischen Platten immer die gleiche Größe haben.

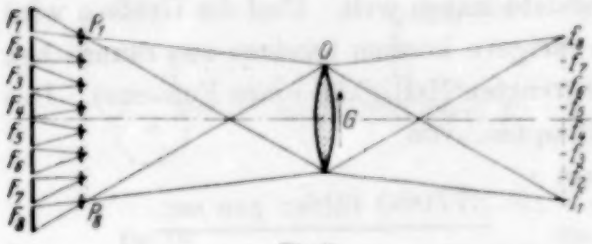


Fig. 2.
Anordnung für Kinematographie auf ruhendem Film.

Wie erwähnt, sind hier acht Funkenstrecken $f_1, f_2, \ldots f_8$ und demgemäß acht photographische Platten $F_1, F_2, \ldots F_8$ angenommen; die Funkenstrecken sind dabei in einer horizontalen Linie $f_1 f_8$ von 60 cm Länge angeordnet. Aber es ist selbstverständlich, daß die Zahl der Bilder nicht notwendig auf acht beschränkt ist; vielmehr könnte man erheblich mehr Funkenstrecken unter sonst gleichen Umständen dadurch zur Verwendung bringen, daß man sie auch übereinander, also in einem Vertikalkreis von 60 cm Durchmesser, befestigt; man bekäme so etwa 30 bis 35 Beleuchtungsfunken und müßte dann ebensoviel Objektive P_1, P_2... und ebensoviel photographische Platten benutzen. Ferner ist klar, daß auch die Brennweiten von P_1, P_2... größer gewählt werden können, wodurch die Bildhöhe über die jetzige von 25 mm hinaus gesteigert würde. Endlich wäre es vorteilhafter, wenn statt des jetzigen Objektivs O von 20 cm freier Öffnung und von 60 cm Länge ein photographisches Objektiv von größerer freier Öffnung und von wesentlich geringerer Länge verwendet werden könnte. Eine solche umfassende Einrichtung würde eine größere räumliche Anordnung und erheblichere Kosten verursachen. Wir haben uns aus Mangel an weiteren Mitteln mit acht Funkenstrecken, also acht sukzessiven Bildern begnügt. Wenn es sich um die Registrierung eines sehr rasch verlaufenden Vorganges nur einfacher Natur handelt, genügen meist acht Aufnahmen und damit acht verschiedene Messungsresultate zur kurvenmäßigen Dar-

stellung einer Gesetzmäßigkeit. Und was die Formulierung der Überschrift dieses Aufsatzes anlangt, so wird ein Leser, welcher die Erzeugung von nur acht sukzessiven Bildern eines bewegten Gegenstandes nicht als „Kinematographie“ gelten lassen will, diese Benennung wenigstens als abkürzende und anschauliche Bezeichnung hinnehmen.

Bei der Kinematographie räumlicher Gebilde nach dieser Methode ist natürlich zu beachten, daß alle acht Bilder nicht genau von demselben Punkte aus aufgenommen worden sind. Bei der Auswertung der Aufnahmen ist daher unter Umständen eine gewisse Perspektive zu berücksichtigen. Die Korrektion wäre leicht durchzuführen, ist aber in den meisten Fällen unnötig.

Ein Nachteil der Methode ist der, daß es mit ihrer Hilfe nur möglich ist, nicht-selbstleuchtende Vorgänge zu registrieren, es sei denn, daß das Funkenlicht so intensiv gemacht werden kann, daß es das Eigenlicht des Vorganges überstrahlt.

III. Über die Mittel, um eine bestimmte Frequenz der Beleuchtungsfunken und damit der Bilder zu erzielen.

a) Jeder Beleuchtungsfunke wird mit Hilfe eines eigenen Kondensators erzeugt. In Fig. 3 sind drei solche Beleuchtungsfunkenstrecken f_1,

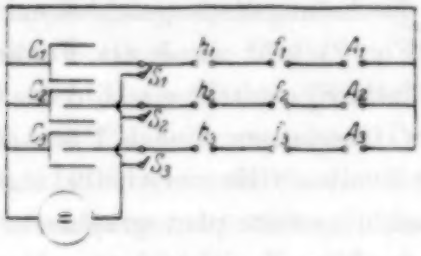


Fig. 3.
Schaltung für die Beleuchtungsfunken.

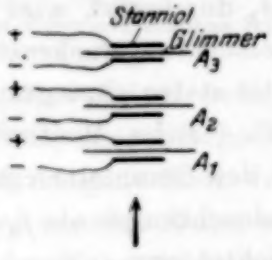


Fig. 4.
Mikanitplatteneinrichtung zur Herstellung der verlangten Frequenz.

f_2, f_3 mit den Kondensatoren C_1, C_2, C_3 dargestellt. h_1, h_2, h_3 sind regulierbare Hilfsfunkenstrecken, die zum besseren Löschen der Funken eingeschaltet sind. Die Schalter S dienen zum Aufladen der Kondensatoren; sie werden kurz vor der Aufnahme geöffnet.

Die zeitliche Aufeinanderfolge der einzelnen Beleuchtungsfunken wird nun dadurch erreicht, daß die Schalter A nacheinander geschlossen werden.

Wenn man eine relativ niedrige Bilderfrequenz, z. B. 10 oder 100 Bilder in der Sekunde, anstrebt, wird man eine durch einen Motor in Umdrehung zu versetzende Scheibe aus Isoliermaterial benutzen, die einen metallischen Kontakt enthält. Bei der Drehung der Scheibe wird von den

Auslösungsfunkenstrecken A_1, A_2, ... A_8 eine nach der anderen metallisch überbrückt. Auf diese Weise gehen in den Beleuchtungsfunkenstrecken f_1, f_2, ... f_8 die Beleuchtungsfunken in regelmäßiger Folge nacheinander über. Da man an einem Tachometer die Tourenzahl der Scheibe ablesen kann und die Abstände der Auslösefunkenstrecken voneinander kennt, ist die Bildfrequenz leicht festzustellen.

b) Eine höhere Bilderfrequenz von z. B. 1000 bis 50000/sec läßt sich in einfacher Weise durch Schießen mit einem Gewehr* erhalten: Man stellt hintereinander acht dünne Glimmer- bzw. Mikanitscheiben** von z. B. 9 cm Höhe und Breite in gleichen Abständen auf, so wie es Fig. 4 für die ersten Gruppen von Flaschenpaaren kenntlich macht. Die Glimmerscheiben sind auf beiden Seiten mit wesentlich kleineren Stanniolfolien belegt, die die Kontakte der Schalter A_1, A_2, ... A_8 bilden. Man schießt in der Richtung des Pfeils mit einem Gewehrgeschoß durch die Glimmerscheiben hindurch. Wenn das Stahlmantelgeschoß die erste Glimmerscheibe A_1 durchsetzt, wird der erste Entladungskreis geschlossen; in der ersten Beleuchtungsfunkenstrecke f_1 (Fig. 2) geht somit ein Funke über, und auf der ersten photographischen Platte F_1 entsteht ein Bild des Gegenstandes G. Beim Weiterfliegen des Geschosses findet Überbrückung zwischen den Stanniolbelegungen der zweiten Glimmerscheibe statt; der zweite Beleuchtungsfunke f_2 leuchtet auf; die zweite photographische Platte wird belichtet usw. Man hat also nur nötig, den Schuß auszulösen und erhält selbsttätig die acht Bilder in gleichen Zeitabständen; denn der Widerstand, den die dünnen Glimmerscheiben dem Geschoß darbieten, ist so klein, daß die bewirkte Abnahme der Geschoßgeschwindigkeit nur mit den feinsten Mitteln zu messen ist. Da die Geschwindigkeit des S-Geschosses aus anderweitigen Messungen zu 895 m/sec, mit einem

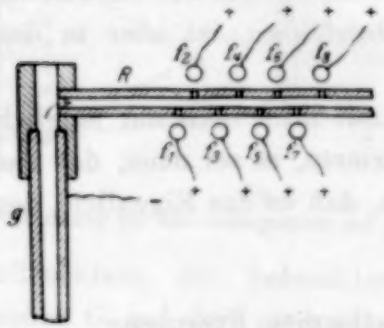


Fig. 5.
Seitenrohr am Gewehrlauf zur Herstellung der verlangten Frequenz.

* Für mehrere nacheinander auszulösende Funken ist dieses Verfahren zuerst 1903 von Kranzfelder und Schwinning angewandt worden. Dabei gingen in einer einzigen Beleuchtungsfunkenstrecke die Entladungsfunken von 10 Leidener Flaschen über; die 10 Bilder wurden auf einer rotierenden Scheibe, auf welcher eine Filmscheibe befestigt war, aufgenommen. Vgl. Br. Glatzel, Elektr. Methoden der Momentphotographie, Samml. Vieweg, Heft 21, S. 78 ff., Braunschweig 1915.

** Geeignete Mikanitscheiben sind uns von der Direktion des Turbinenwerkes der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft freundlicherweise überlassen worden.

wahrscheinlichen Fehler der Einzelmessung von etwa 0,3 %, bekannt ist, kennt man die Bilderfrequenz; z. B. bei 3 cm Abstand der einzelnen Glimmerplatten voneinander erhält man eine Bilderfrequenz von rund 30000 Hertz.

c) Ähnliche Bilderfrequenzen werden mittels Schießens aus einem Gewehr durch die mehrfache Anwendung eines Verfahrens geliefert, das der eine von uns* seit 1912 viel benutzt und das den Vorteil bietet, daß man damit nicht genötigt ist, vor jeder neuen Aufnahme die sämtlichen durchschossenen Glimmerscheiben durch neue zu ersetzen. Über die Mündung des Gewehrlaufs g ist ein Rohrstück geschoben, das nahezu das gleiche Kaliber besitzt wie der Lauf, und das ein seitliches Ansatzrohr R trägt, welches mit acht äquidistanten Löchern versehen ist (siehe Fig. 5). Den acht Löchern gegenüber sind acht kleine Kugeln angebracht. Wenn das Geschoß die Stelle passiert, wo das seitliche Ansatzrohr R am Gewehrlauf befestigt ist, bewegen sich die hochgespannten Pulvergase mit einer Geschwindigkeit von über 1000 m/sec durch das Rohr R und dringen dabei durch die erwähnten Löcher nach außen; hier ionisieren sie der Reihe nach die Luftstrecken zwischen je einem Loch und der gegenüberstehenden Kugel; und hier gehen infolgedessen die Auslösefunken A_1, A_2, ... A_8 nacheinander über. Fig. 6 zeigt die Gleichmäßigkeit, mit der die Pulvergase aus den Löchern ausströmen. Schwierigkeiten macht bei dieser Methode die gegenseitige elektrische Beeinflussung der einzelnen Kreise, die dadurch erheblich ist, daß man lange Leitungen vom Rohr bis zu den Funkenstrecken braucht. Sie muß möglichst vermindert werden.

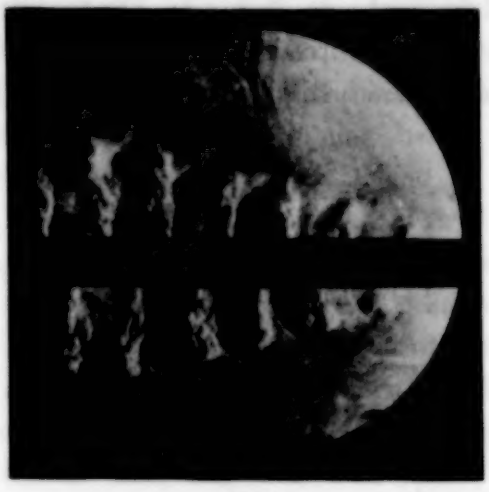


Fig. 6.
Ausströmen der Pulvergase aus dem Seitenrohr.

d) Zur Erzeugung einer hohen Frequenz der Auflösefunken $A_1, A_2, \ldots A_8$ und damit der photographischen Bilder würde vielleicht auch die Verwendung einer Detonationszündschnur geeignet sein. Fig. 7 soll die Anordnung für die drei ersten Auslösefunken im Schema andeuten;

* Vgl. darüber C. C. Lehrb. d. Ball. Bd. III, Berlin 1927, S. 270 und B. Glatzel, l. c. S. 15.

die Zündschnur Z ist dabei gestrichelt gezeichnet. Acht Glasröhrchen, die in der Mitte zugeschmolzen sind, werden in gleichen Abständen unter die Zündschnur gelegt, in diese Röhrchen schiebt man je zwei Drähte hinein, die die Kontakte der Schalter A_1, A_2, ... A_8 (s. Fig. 3) bilden. Die Detonationszündschnur wird mittels einer Sprengkapsel entzündet. Im Verlauf der mit einer gleichmäßigen Geschwindigkeit von etwa 5500 m/sec fortschreitenden Detonation der Zündschnur wird die isolierende Zwischenschicht bei einem der Glasröhrchen nach dem anderen zertrümmert, so daß eine Funkenauslösung nach der anderen eintritt. Wenn die Röhrchen voneinander die Abstände von z. B. 5 cm haben, so entsteht eine Bilderfrequenz von 110000 pro Sekunde. Nach einem

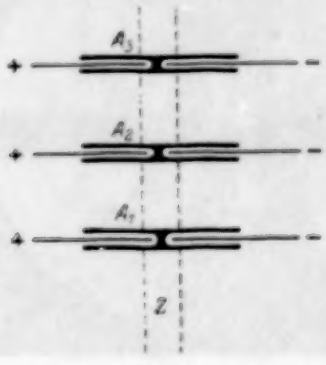


Fig. 7.
Skizze für eine Einrichtung mit Detonationszündschnur.

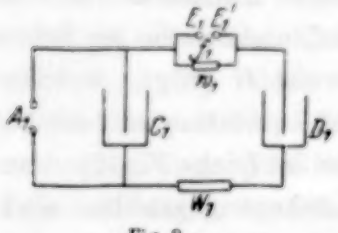


Fig. 8.
Die Machsche Schaltung.

Vorversuch haben wir unsererseits von der Verwendung von Detonationszündschnüren wegen der Wirkung auf die Umgebung und wegen des starken Knalles Abstand genommen; die Detonation müßte in einer geschlossenen Sicherheitszelle erfolgen; eine solche stand uns nicht zur Verfügung.

e) Bisher lagen, wie in Fig. 3 gezeichnet, Beleuchtungs- und Auslösefunkenstrecke hintereinander in einem Kreise. Manchmal dagegen ist es günstiger, in jedem Kreise die sogenannte Machsche Schaltung zu verwenden, die bis auf Knochenhauer und Oettingen* zurückgeht. Das Schema für diese Schaltung ist in Fig. 8 gegeben.

C_1 und D_1 sind zwei Leidener Flaschen; die inneren Belege sind durch einen Wasser- oder Silitwiderstand w_1, die äußeren durch einen

* K. W. Knochenhauer, Wien. Ber. **33** [2a], 163, 1858; E. Mach, ebenda **92**, 625, 1885; **95**, 765, 1887; **97**, 1045, 1888; **98**, 41, 1257, 1303, 1310, 1333, 1889; **101**, 977, 1892; **102**, 1035, 1893; **105**, 605, 1896; ferner Br. Glatzel, Elektr. Methoden 1915, S. 21; vgl. weiter C. C., Ball. Bd. III, 1. Aufl., S. 249 und 2. Aufl., S. 268.

ebensolchen Widerstand W_1 miteinander verbunden. Parallel zu dem Widerstand w_1 liegt die Beleuchtungsfunkenstrecke f_1 mit den Elektroden E_1 und E_1'. A_1 ist eine Auslösefunkenstrecke, durch welche die Flaschen entladen werden können. Zunächst seien die Flaschen durch w_1 und W_1 hindurch auf das gleiche Potential aufgeladen. Dann haben auch die Elektroden E_1 und E_1' gleiche Spannung, und zu einer Funkenbildung zwischen E_1 und E_1' ist noch kein Anlaß vorhanden. Wenn jedoch auf irgend eine Weise die Funkenstrecke A_1 leitend überbrückt wird, so entladet sich zuerst die Flasche C_1 über A_1 in einem Funken. Damit ist aber die Spannung nicht nur in C_1, sondern auch in E_1 geändert; und zwar würde, wenn die Entladung der Flasche rein periodisch vor sich ginge, nach einer halben Schwingungsperiode die Spannung bei E_1 ihr Vorzeichen umgekehrt haben, so daß momentan zwischen E_1 und E_1' eine doppelt so hohe Spannung vorhanden wäre, als vorher bei A_1. In Wirklichkeit ist wegen der Dämpfung der Spannungsunterschied geringer. Und nunmehr kann die Flasche D_1 sich in die Flasche C_1 entladen. Dies geschieht nicht durch den Wasserwiderstand w_1 hindurch, da dieser für diesen Vorgang nahezu wie ein Isolator wirkt, sondern in einem Funken zwischen den Elektroden E_1 und E_1', falls der Abstand $E_1 E_1'$ passend gewählt wurde. Damit der Beleuchtungsfunke bei f_1 auf der Platte F_1 (s. Fig. 2) ein einziges scharfes Bild des aufzunehmenden Gegenstandes erzeugt, muß dafür gesorgt werden, daß die auf dem Wege $D_1 E_1' E_1 C_1 W_1 D_1$ vor sich gehende Entladung möglichst aperiodisch erfolgt. Zu dem Zweck müssen die elektrischen Schwingungen, die in diesem Entladungskreis auftreten können, so stark abgedämpft werden, daß in der Beleuchtungsfunkenstrecke $E_1 E_1'$ oder f_1 nicht ein zweiter oder dritter Funke übergeht. Man erreicht es, wenn in diesem Kreise hohe Widerstände angebracht werden; erstens muß die Funkenstrecke $E_1 E_1'$ möglichst groß sein; zweitens hat man die äußeren Belegungen durch einen geeignet großen Wasser- oder Silitwiderstand W_1 zu verbinden. Dem Elektrodenabstand $E_1 E_1'$ der Beleuchtungsfunkenstrecke f_1 ist eine Grenze dadurch gesetzt, daß, wenn bei A_1 entladen wird, der Funke bei f_1 überhaupt noch muß übergehen können. Aber auch die Form der Elektroden ist nicht ganz ohne Einfluß auf ein gutes Löschen der Funken. Wir haben folgende Erfahrung gemacht: Man darf die Beleuchtungsfunkenstrecke allein nicht so groß machen, daß die Funken gerade noch springen, sondern es ist besser, hinter jede Beleuchtungsfunkenstrecke eine variable Hilfsfunkenstrecke zu schalten, für die man jetzt eine geeignete Elektrodenform wählen kann (z. B. Kugelelektroden).

Die Aufladespannung der Kondensatoren hat man so zu regulieren, daß die Beleuchtungsfunkenstrecke gerade noch übergeht, falls bei A_1 entladen wird. Eine solche Feinregulierung der Aufladespannung kann nicht erfolgen, wenn man die Leidener Flaschen mittels einer Influenzmaschine ladet, auch empfiehlt sich nicht das Aufladen mit Hilfe eines Funkeninduktors, wohl aber mit einer Einrichtung, die aus einem Gleichstrom-Wechselstrom-Umformer, einem Hochspannungstransformator (etwa bis 120 kV) und einem Gleichrichterrohr besteht; diese Einrichtung hat sich bei uns bestens bewährt.

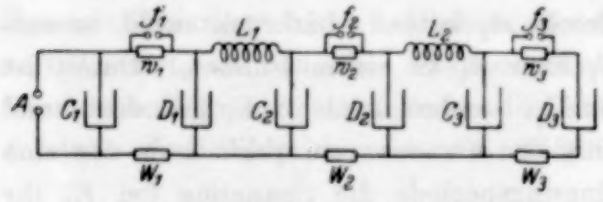


Fig. 9. Die Schaltung für Mehrfachfunken.

Als die einfachste Methode nun, um bei den acht Gruppen von Paaren Leidener Flaschen die Beleuchtungsfunken in bestimmten gleichen Zeitabständen nacheinender auszulösen und damit die sukzessiven Bilder zu erzeugen, erwies sich diejenige, welche in einer mehrfachen Verwendung der Machschen Schaltung besteht*. Das Schema der Anordnung ist aus Fig. 9 zu ersehen, wo die drei ersten von den acht Gruppen gezeichnet sind.

$C_1 D_1$ sind die Kondensatoren der ersten Gruppe, $C_2 D_2$ diejenigen der zweiten, $C_3 D_3$ diejenigen der dritten; f_1, f_2 und f_3 die Beleuchtungsfunkenstrecken; L_1, L_2, ... sind gleich große Induktivitäten, welche die inneren Belegungen von D_1 und C_2 bzw. von D_2 und C_3 verbinden; W_1, W_2, W_3, die Wasserwidersände, durch welche die äußeren Belegungen der Flaschen jeder Gruppe in Verbindung gebracht sind; mittels der Widerstände w_1, w_2, w_3 sind die inneren Belegungen der einzelnen Flaschenpaare verbunden, und parallel zu ihnen liegen die Beleuchtungsfunkenstrecken f_1, f_2, f_3. A ist die Auslösefunkenstrecke von C_1. Man denke sich die sämtlichen Gruppen gemeinsam aufgeladen. Wird nun bei A ausgelöst, so geht zunächst der Beleuchtungsfunke bei f_1 über. Nach einer Verzögerung, die bei der gegebenen Kapazität durch die Spule L_1 bewirkt wird, springt bei f_2 der zweite Beleuchtungsfunke; daraufhin, nach einer gleich großen, durch die Induktivität von L_2 hervorgerufenen Verzögerung, springt bei f_3 der dritte Beleuchtungsfunke usf. Für die Größe der Verzögerungen zwischen den einzelnen Beleuchtungsfunken sind maßgebend die Induktivitäten und die Kapazitäten. Bei den von uns verwendeten Kapazitäten von je 9000 cm und den größten Spulen mit einer Induktivität

* Mit einigen Abänderungen wird man dieselbe auch anwenden können, um in einer Funkenstrecke Funken nacheinander mit hoher Frequenz zu erzeugen.

von je $30 \cdot 10^6$ cm erhält man eine Funken- und damit eine Bilderfrequenz von 33000 Hertz. (Die Eigenfrequenz in den Kreisen $C_{n+1} D_n L_n$ berechnet sich nach der Thomsonschen Formel zu 41100 sec^{-1}.)

Siehe hierzu die Bilderserien Fig. 15, 21, 25 bis 31 und 36 bis 42, die so aufgenommen worden sind. Bei denselben Kapazitäten und kleineren Spulen mit $2{,}5 \cdot 10^6$ cm Induktivität erhält man eine Frequenz von 110000 sec. Vgl. hierzu die Bilderserie Fig. 28. Bei Änderung der Größe der Induktivitäten muß man natürlich auch die Widerstände W_1, W_2, ... W_8 neu einstellen, da ja ungefähr die Bedingung $R^2 = \frac{4 \cdot L}{C}$ zwischen Widerstand R, Induktivität L und Kapazität C eingehalten werden muß (aperiodische Entladung). Ersetzt man die Spulen durch einfache geradlinige Drähte, so erhält man je nach der Größe der Widerstände W und der Größe der Funkenstrecken Frequenzen bis zu etwa drei Millionen (siehe die Bilderreihe Fig. 42)*. Sollte es einmal erforderlich sein, die Frequenz noch höher zu steigern, so wird dies durch Verkleinerung auch der Kapazitäten leicht zu erreichen sein.

Man sieht, daß man lediglich notwendig hat, bei A die Auslösung der Spannung herbeizuführen, um selbsttätig mit der gewünschten Frequenz die Bilder auf den ruhenden photographischen Platten zu erhalten. Irgend ein Motor ist nicht erforderlich.

Zu der Schaltung sei noch erwähnt, daß die Wasser- oder Silitwiderstände w_1, w_2, ... w_8, zu denen die Beleuchtungsfunkenstrecken parallel liegen, auch durch Schalter ersetzt werden können, die beim Aufladen geschlossen sind und unmittelbar vor der Aufnahme geöffnet werden.

Der Spannungsausgleich in der Auslösefunkenstrecke A (siehe Fig. 8 und 9) muß zu Beginn des Bewegungsvorganges erfolgen, der in seinen einzelnen Phasen kinematographiert werden soll. Dies kann in präziser Weise durch das folgende Verfahren** bewerkstelligt werden (s. Fig. 10). Zwischen den Elektroden der Auslösefunkenstrecke A befindet sich eine Funkenstrecke S, die im Sekundärkreis eines Induktionsapparats I liegt. Wird bei U der Primärstrom unterbrochen, so entsteht bei S eine Spannung. Diese muß nun derart sein, daß die vorher vorhandene Feldverteilung (der elektrischen Feldstärke) so geändert wird, daß an irgend einer Stelle

* Frequenz der Reihe 700000. Es wurde keine Aufnahme mit noch höherer Frequenz wiedergegeben, weil man dann mit dem bloßen Auge keinen Fortschritt von einem Bild zum anderen mehr wahrnehmen kann.

** Siehe Q. Majorana und C. und A. Fontana, Rivista d'Artigl. e Geniv **1**, 106, 1896; sowie C. C., Ball. Bd. III, 1927, S. 266 und Br. Glatzel, l. c. S. 17.

die Durchbruchsfeldstärke der Luft überschritten wird. Dann geht im selben Augenblick die Entladung zwischen den Elektroden von A vor sich. Z. B. stellt in Fig. 11 die ausgezogene Kurve die Feldverteilung vorher dar. Durch die zusätzliche Induktionsspannung wird die Feldverteilung entsprechend der gestrichelten Kurve geändert. Jetzt ist aber die Neigung der Kurve zwischen $A_1 S_1$ und $A_2 S_2$ größer, als sie die höchst zulässige Beanspruchung der Luft erlaubte (dargestellt durch die Neigung der punktierten Linien): es erfolgt der Durchbruch. Wenn man auf diese Weise das erste Bild z. B. eines fliegenden Geschosses auf den

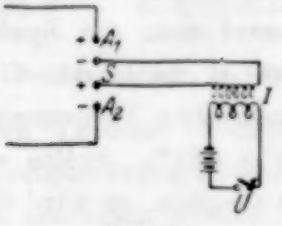


Fig. 10.
Funkenauslösung mittels Induktionsapparates.

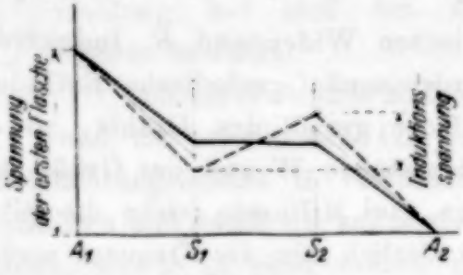


Fig. 11.
Die Potentialverteilung zu Fig. 10.

Anfang des Gesichtsfeldes bringen will, wird man durch das Geschoß selbst den Primärstrom des Induktoriums im Anfang des Gesichtsfeldes unterbrechen lassen, indem daselbst das Geschoß einen schmalen Kupferstreifen U durchschießt (oder aber man wird das seitliche Ansatzrohr, Fig. 5, zur Auslösung des Funkens A verwenden). Will man jedoch z. B. eine Knallsilbermasse derart zünden, daß die Explosionswelle im Moment ihres Entstehens auf dem ersten Bilde erscheint, so wird man hinter die Primärspule des Induktoriums I die Primärspule eines zweiten Induktoriums I' legen und den im Sekundärkreis dieses letzteren entstehenden Funken beim Öffnen des Primärkreises dazu benutzen, das Knallsilber zu zünden. Den Primärkreis wird man entweder bei U von Hand unterbrechen, oder man wird, um gleichzeitig das fliegende Geschoß als Zeitmesser auf den photographischen Platten zu haben, den Primärkreis in der vorhin angedeuteten Weise durch das Geschoß unterbrechen lassen.

IV. Einige Anwendungen.

1. Knallwellen mit anfänglicher Überschallgeschwindigkeit. B. Riemann hat zuerst theoretisch und E. Mach, W. Wolff u. a.*

* B. Riemann, Abh. d. Göttinger Ges. d. Wiss. **8**, 43, 1860 und Gesammelte Werke, 2. Aufl., S. 156 und Riemann-Weber, Partielle Differentialgleichungen, Braunschweig, Bd. II, S. 503 ff., 1912. — E. Mach, Wien. Ber. **72**, 44. 1875 und **75**, 101, 1877. — W. Wolff, Ann. d. Phys. **69**, 329, 1899. — R. Rüdenberg

haben dann experimentell bewiesen, daß die von einer Schallerregungsstelle ausgehenden Luftwellen nur dann mit der normalen Schallgeschwindigkeit sich ausbreiten, wenn die Schwingungsamplituden der Luftteilchen und damit deren Maximalgeschwindigkeiten von Anfang an so klein sind, daß sie in mathematischer Hinsicht als „unendlich klein" behandelt werden können, wenn also die Lufterschütterung so wenig explosionsartig erfolgt, wie dies z. B. bei den Tönen des gewöhnlichen

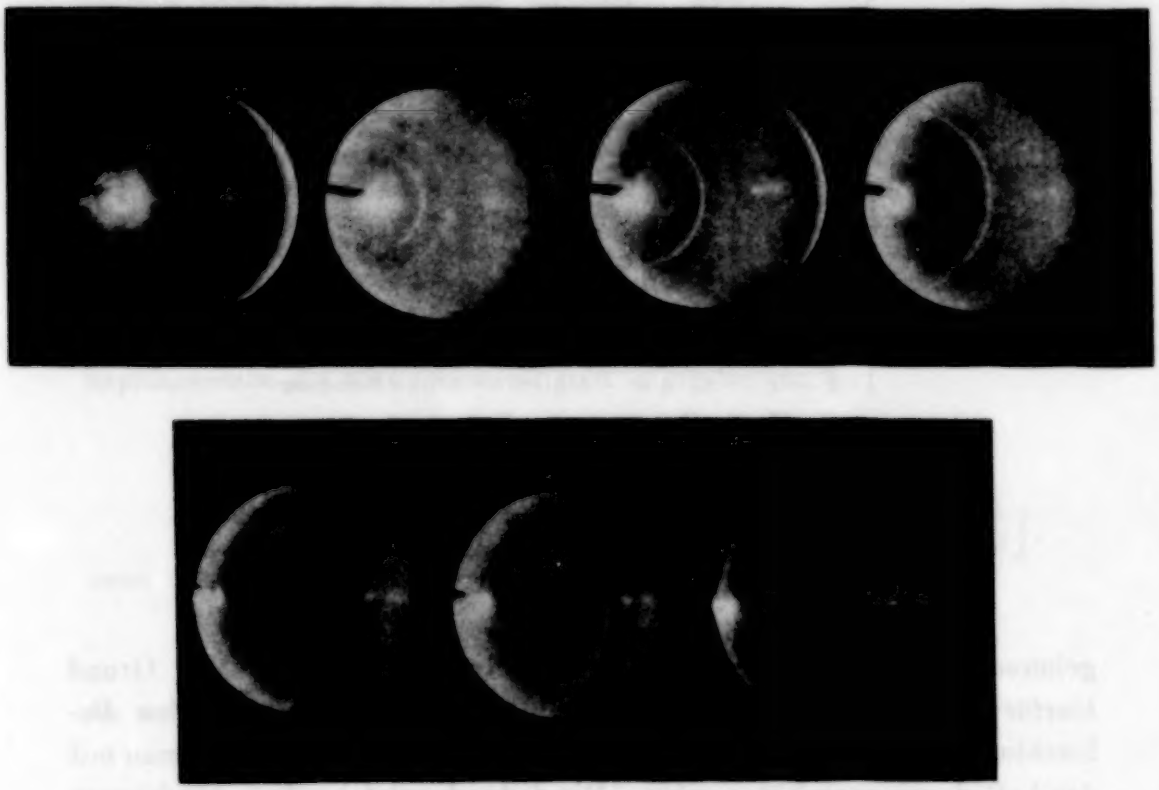


Fig. 12. Funkenknallwelle.

Sprechens und bei den musikalischen Tonwellen der Fall ist, daß aber eine kugelförmige Luftwelle sich anfänglich mit Überschallgeschwindigkeit fortpflanzt, wenn die Amplituden der Luftpartikel endlich groß sind; im letzteren Falle übersteigt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Luftwelle anfangs um so mehr die normale Schallgeschwindigkeit, je größer die Intensität der Schallerregung ist; mit wachsender Entfernung von der Erregungsstelle aber nähert sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit immer mehr der normalen Schallgeschwindigkeit.

Artill. Monatshefte Nr. 113, S. 237, Mai 1916, und Nr. 114, S. 285, Juni 1916. — Einen Auszug daraus auch bei C. C., Ball. Bd. II, S. 171 ff., Berlin 1926. Weitere Literatur bei R. Rüdenberg.

Für Funkenknallwellen zeigt dies die Bilderreihe Fig. 12, die nach dem unter III b beschriebenen Verfahren aufgenommen worden ist. Beim Durchschießen der ersten Mikanitplatte wird der Knallfunke ausgelöst, während beim Durchschießen der anderen Platten die Beleuchtungsfunken springen, die die durch den Knallfunken erzeugte Knallwelle in aufeinanderfolgenden Zeitpunkten zur Abbildung bringen. Diese Methode ist deshalb für derartige Aufnahmen gut geeignet, weil der Zeitpunkt jeder Aufnahme sehr genau festgelegt ist. Und trotzdem fällt in der wiedergegebenen Kurve (siehe Fig. 13) der zur sechsten Mikanitplatte

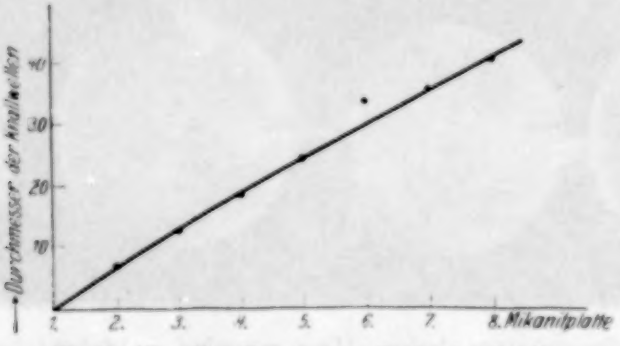


Fig. 13. Weg-Zeit-Kurve einer Funkenknallwelle.
Als Abszissen sind aufgetragen die Abstände der einzelnen Mikanitplatten. Der Abstand zweier aufeinanderfolgender Platten betrug 2 cm und entspricht einer Zeit von $\frac{2}{89\,500}$ sec (Geschoßgeschwindigkeit 895 m/sec). Als Ordinaten sind aufgetragen die Durchmesser der Knallwellen in Millimetern auf den Originalplatten; die wahren Durchmesser sind 3,1 mal so groß.

gehörende Punkt (Durchmesser der Knallwelle) heraus. Der Grund hierfür ist wohl in einer „Funkenverzögerung" des betreffenden Beleuchtungsfunkens zu suchen *. Um eine solche zu vermeiden, kann man mit der Aufladespannung höher gehen. Die dadurch entstehenden „unschönen" Bilder infolge mehrmaligen Funkenspringens stören die Auswertbarkeit nicht. Fig. 13 zeigt die aus den Aufnahmen (Bilderreihe Fig. 12) ermittelte Wegzeitkurve der Knallwelle und Fig. 14 deren Geschwindigkeit in Abhängigkeit vom Radius.

Zur Erzeugung von Explosionsknallwellen wurden verschieden große Mengen von Knallsilber, nämlich 15, 25, 50 und 100 mg zur Entzündung gebracht. Die Aufnahmen selbst wurden nach der Methode III e gemacht, wobei diesmal ein mit Unterschallgeschwindigkeit fliegendes Geschoß als Zeitmaßstab mitphotographiert wurde (siehe die Bilderreihe Fig. 15, 15 mg Knallsilber). Die kinematographischen Aufnahmen ergeben

* Vgl. Handbuch der Physik (Geiger-Scheel) Bd. XIV, S. 361 ff.

die Möglichkeit, die von R. Rüdenberg theoretisch aufgestellten Gesetzmäßigkeiten experimentell nachzuprüfen.

Nach dieser Theorie hängt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit w einer Explosionsknallwelle in Luft mit der Intensität der Knallerregung und dem Abstand r der Wellenfläche vom Explosionsherd durch die nachstehende Beziehung zusammen, die sich aus der Rüdenbergschen Formel leicht ableiten läßt. Es sei E das Arbeitsvermögen des Explosionsstoffes, γ sein spezifisches Gewicht; ϱ_0 die Dichte der Luft und ϱ_0' die Dichte der Explosionsgase, beide bezogen auf Normaltemperatur und Normaldruck; n die Vergasungsziffer, d. h. das Volumen des aus der Gewichtseinheit des Explosivstoffes entstehenden Gases bei 0° C und 760 mm Druck, dividiert durch das Volumen der Gewichtseinheit der unzerlegten Explosivstoffmenge; Σi_0 die gesamte Stoßkraft der Knallwelle an deren kugelförmiger Oberfläche; Q das Gewicht des verwendeten Explosivstoffes; a die normale Schallgeschwindigkeit der Luft; $K = 1{,}405$ das Verhältnis ihrer spezifischen Wärmen. Dann ist in der Entfernung r von der Explosionsstelle die Wellengeschwindigkeit w gegeben durch

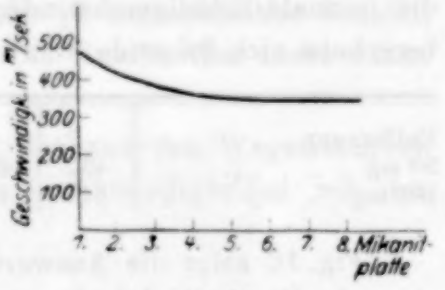


Fig. 14.
Geschwindigkeit der Funkenknallwelle der Bildreihe Fig. 12.
Abszissen wie in Fig. 13.

$$w^2 = \frac{1}{2}\left[a^2 + \frac{K-1}{2}\cdot\frac{\Sigma i_0}{4\pi\varrho_0}\cdot\frac{1}{r^2} + \sqrt{\left(a^2 + \frac{K-1}{2}\,\frac{\Sigma i_0}{4\pi\varrho_0}\cdot\frac{1}{r^2}\right)^2 + \frac{a^2\,\Sigma i_0}{\pi\varrho_0}\cdot\frac{1}{r^2}}\right],$$

dabei ist

$$\Sigma i_0 = \frac{2\sqrt[3]{36\pi}}{K-1}\cdot\frac{\sqrt[3]{\gamma}}{n}\cdot\varepsilon\cdot E\cdot\sqrt[3]{Q^2},$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist:

$$\varepsilon = \frac{1 - \dfrac{\varrho_0}{\varrho_0'}\cdot\dfrac{a^2}{9{,}81\,.\,E}}{1 + \dfrac{2}{K-1}\cdot\dfrac{\varrho_0}{\varrho_0'}\cdot\dfrac{a^2}{9{,}81\,.\,E}}.$$

Benutzt sei das technische Maßsystem (kg, m, sec). Für Knallsilber (Silberfulminat, Ag C N O) ist* die Verbrennungswärme 68 163 cal/Mol = 68 163/149 cal/g = 456 kcal/kg, somit $E = 456\,.\,427$ mkg/kg. Das spezifische Gewicht ist angegeben zu $\gamma = 2980$ kg/m³. Ferner liefert 1 kg Knallsilber 0,2281 m³ Gas, bezogen auf 0° C und 760 mm Druck (dies nach experimentellem Befund, theoretisch ergibt sich 0,2241); somit ist $\varrho_0' = \dfrac{1}{0{,}2281\,.\,9{,}81}$. Weiter ist $\varrho_0 = \dfrac{1{,}225}{9{,}81}$; die Vergasungsziffer wird $n = 0{,}2281\,.\,2980 = 678$; ε berechnet sich zu 0,905; somit

$$\Sigma i_0 = 23{,}9\cdot\frac{\sqrt[3]{\gamma}}{n}\cdot\varepsilon\cdot E\cdot\sqrt[3]{Q^2} = 89381\cdot\sqrt[3]{Q^2}.$$

* Nach einer Mitteilung von Herrn O. Poppenberg.

Bei Verwendung von 15 mg Knallsilber, also für $Q = 15 \cdot 10^{-6}$ kg, ergibt sich für $r = 2 \cdot 10^{-2}$ m eine Wellengeschwindigkeit $w = 341$ m/sec; in diesem Falle ist also der Rechnung zufolge die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Knallwelle schon in der Entfernung von 2 cm auf die normale Schallgeschwindigkeit herabgesunken. Für 50 und 100 mg berechnen sich folgende Werte:

Entfernung	2	4	6	8	10	12	14 cm
50 mg	495	400	371	359	351		m/sec
100 mg	545	413	386	368	359	354	350 m/sec

Fig. 16 zeigt die Auswertung der vier Aufnahmereihen, von denen eine als Fig. 15 wiedergegeben ist. Der Zeitpunkt der Zündung des

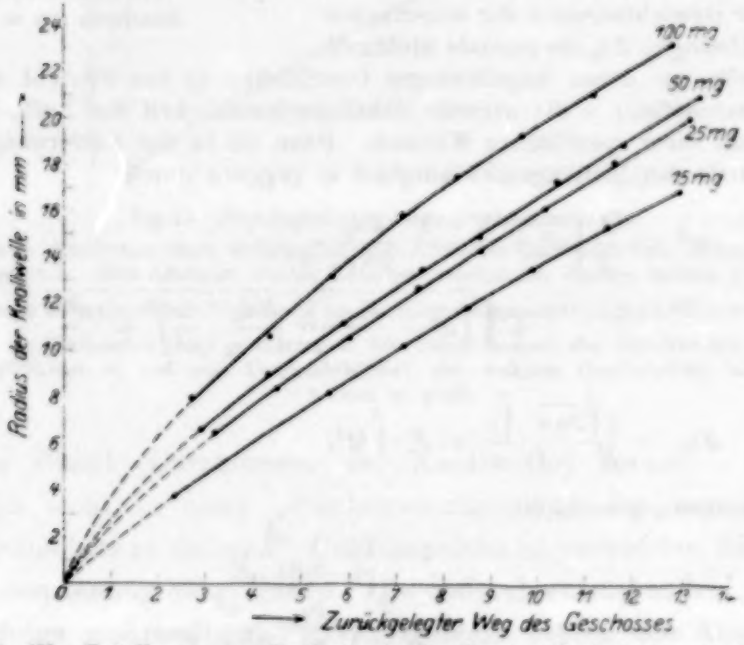


Fig. 16. Weg-Zeit-Kurven von Explosionsknallwellen bei Explosionen von 15, 25, 50 und 100 mg Knallsilber.
Abszissen: Die Geschoßwege in Millimetern auf den photographischen Originalplatten. Ordinaten: Die Radien der Knallwellen in Millimetern auf diesen Platten; die wahren Radien sind 7 mal größer.

Knallsilbers ist an die Stelle gelegt, wo der Geschoßboden den Kupferstreifen verläßt. Es ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, daß eine frühere Zündung nicht erfolgt, da — wie die photographischen Aufnahmen zeigen — während des Durchschießungsvorganges der Kupferstreifen sich noch eng an das Geschoß anlegt. Eher wäre eine spätere Zündung möglich, da ein bis zu 3 cm langer Bogen gezogen wird; dann wäre also die Krümmung der Kurven im Anfang noch stärker; sie sind jedenfalls bis

zum ersten Meßpunkt gestrichelt gezeichnet. Durch die nun folgenden Punkte muß sich eine saubere Kurve ziehen lassen, denn man hat ja auf jeder Aufnahme in dem mit konstanter Geschwindigkeit fliegenden Geschoß die genaue Zeit. Die Punkte zeigen auch eine nur geringe Streuung. (Diese hat ihren Grund in Verschiebungen der photographischen Schicht, in Meßfehlern, vor allem aber darin, daß die Knallwellen nicht exakt kugelförmig sind.)

Fig. 17 bringt die Gegenüberstellung der aus den Wegzeitkurven (Fig. 16) durch Differenzieren ermittelten Geschwindigkeiten mit den

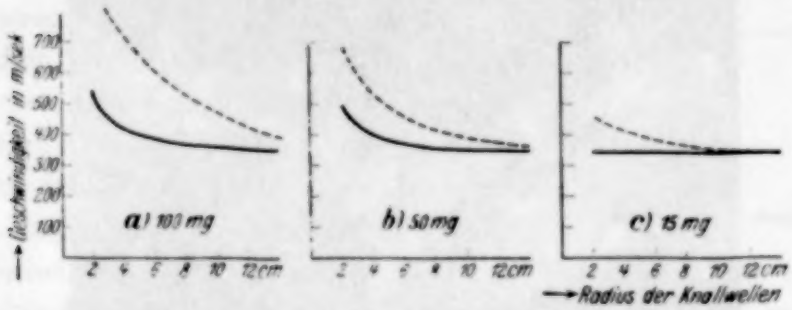


Fig. 17. Geschwindigkeit der Explosionsknallwellen für 15, 50 und 100 mg Knallsilber in Funktion des Wellenradius (in Zentimetern wahrer Größe).

theoretischen Werten (für 15, 50 und 100 mg). Die Übereinstimmung ist eine sehr schlechte. Vielleicht ist der Grund darin zu suchen, daß wir das Knallsilberhäufchen auf ein schmales Brettchen gelagert hatten, während die Theorie es als vollkommen frei im Raume annimmt*. In bezug auf diese Frage sind die Versuche noch zu erweitern.

2. Die sogenannte V-Ausbreitung. Es handelt sich um eine interessante Erscheinung, die bei der Überschneidung zweier Verdichtungsstöße auftritt und die wenig bekannt zu sein scheint. Sie zeigt sich sehr auffallend bei folgendem Versuch: An den Stellen A und B (siehe Fig. 18) einer mit Ruß bedekten Glasplatte seien gleiche Knallsilberhäufchen aufgelegt und über der Platte, etwa im Abstand 1 cm, sei eine parallele Glasplatte befestigt; die Knallsilberhäufchen werden durch eine elektrische Funkenentladung gleichzeitig entzündet. Dann zeigt sich nach der Explosion der Ruß in einer Anordnung, wie sie durch die Fig. 18 wiedergegeben ist. In der Nähe von A und B ist der Ruß weggeblasen. Dann aber sieht man um A und B je einen außen scharf begrenzten konzentrischen Ring, auf dem der Ruß liegen geblieben ist: weiter außerhalb ist

* Die aus den Tabellen und dergleichen entnommenen Werte mögen auch nicht ganz zutreffend sein.

er wieder fortgenommen. Mitunter bildet sich in größerer Entfernung von A und B noch je ein solcher Ring (oder sogar deren mehrere) aus. In der Mitte zwischen A und B ist eine scharfe schwarze Linie M entstanden. Diese zeigt sich bei kräftigen Explosionen vielfach schon in der Nähe von M gespalten, und diese Spaltung vergrößert sich nach oben und unten, so daß je eine V-artige Form entsteht. In dem Zwischenraum

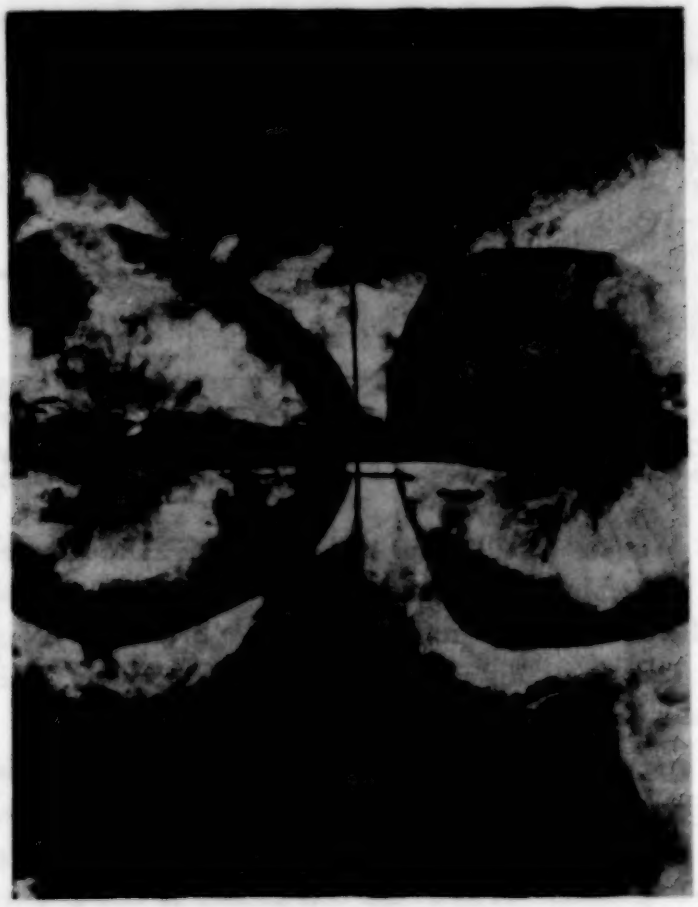


Fig. 18. Machsche V-Ausbreitung.

dieser beiden V ist der Ruß weggestoßen. Es fragt sich nun, wie diese Form entstanden ist. Ohne weiteres ist verständlich, daß an den Stellen, wo die beiden von A und B ausgehenden Explosionswellen zusammentreffen, also in der zu AB senkrechten Mittellinie, eine scharfe schwarze Linie entsteht. Hier treten keine horizontalen Geschwindigkeitskomponenten der Luftteilchen auf (in M selbst resultiert gar keine Geschwindigkeit); der Ruß wird also längs der Mittellinie in der Nähe von M liegen bleiben. Aber weshalb spaltet sich die Interferenzlinie mehr und

mehr, was ist also der Grund für diese von E. Mach als „V-Ausbreitung“ bezeichnete Erscheinung, und wie kommen die Kreisringe um *A* und *B* zustande? Schon von E. Mach, der sich mit den Antolikschen Rußfiguren vielfach beschäftigt hat, ist eine Erklärung gegeben worden*, die sich mit der von uns im folgenden dargelegten deckt. Es kann sich hier nur um qualitative Überlegungen handeln. Eine ausführlichere quantitative Durchführung beabsichtigt der eine von uns in einer anderen Abhandlung zu geben.

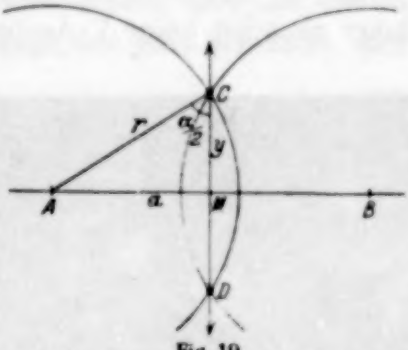


Fig. 19.
Zur Entstehung der V-Ausbreitung.

Wenn die beiden von *A* und *B* (siehe Fig. 18) ausgehenden Explosionswellen sich in *M* treffen, so muß an dieser Stelle ein viel höherer Druck und damit auch eine viel höhere Temperatur entstehen, wie vorher in der Welle. Diese Temperatur kann so hoch ansteigen, daß man eine Leuchterscheinung wahrnimmt. (Druck und Temperatur superponieren sich bei der Übereinanderlagerung der Wellen nicht einfach, sondern es gelten kompliziertere Gesetzmäßigkeiten; die Dichte bleibt konstant. Siehe Rüdenberg, Artill. Monatshefte Nr. 113, S. 265, 1916). Nun ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit eines starken Verdichtungsstoßes $w = \sqrt{\frac{1+K}{2\varrho_0} \cdot \Delta p}$, d. i. für Luft $\sqrt{\frac{\Delta p}{0{,}832\,\varrho_0}}$. Der Drucksprung Δp nach links bzw. rechts (siehe Fig. 19) wird sich bei der Überschneidung nicht allzusehr geändert haben, so daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in dieser Richtung annähernd dieselbe bleibt (sie wird geringer, siehe **, auch aus der obigen Formel für w zu entnehmen); nur an den beiden Stellen *C* und *D* herrscht jetzt etwa die doppelte Druckdifferenz, denn hier stoßen ja die übereinandergelagerten Wellen gegen die ruhende Luft; mithin muß hier der Verdichtungsstoß in Richtung der beiden eingezeichneten Pfeile mit einer Geschwindigkeit w' sich auszubreiten suchen, die wesentlich größer ist als die Geschwindigkeit w der beiden Knallwellen. Wenn nun w' größer ist als die Geschwindigkeit u, mit der sich der Schnittpunkt *C* bzw. *D* bewegt, so tritt „V-Ausbreitung“ ein.

---

* E. Mach und I. Wosyka, Wien. Ber. **72**, 1875; W. Roscicky, ebenda **73**, 1876; E. Mach und I. Sommer, ebenda **75**, 1877; E. Mach, O. Tumlirz und C. Kögler, ebenda **77**, 1878; E. Mach, ebenda **77**, 1878; E. Mach und G. Gruß, ebenda **78**, 1879; E. Mach und L. Mach, ebenda **98**, 1889.

** Le Chatelier, C. R. **131**, 30, 1900.

Für den Schnittpunkt C gilt (siehe Fig. 19)

$$y^2 = r^2 - a^2,$$

$$u = \frac{dy}{dt} = \frac{r}{y} \cdot \frac{dr}{dt} = \frac{r}{\sqrt{r^2 - a^2}} \cdot w = \frac{w}{\cos \frac{\alpha}{2}}.$$

Für $y \to 0$ geht $u \to \infty$, also ist anfangs u immer größer als w'; es tritt daher zunächst keine V-Ausbreitung ein. Diese kann erst erfolgen, wenn

1 2 3 4

5 6 7 8

Fig. 20. Entstehung der V-Ausbreitung auf einer Rußplatte.

$u \leqq w'$. Damit ist also erklärt, weshalb die Interferenzlinie sich erst von einem bestimmten Punkte ab zu teilen beginnt, nachdem sie bis dahin einfach verlaufen ist. Von diesem Punkte ab stürzt eine intensive Stoßwelle in den Zwischenraum der beiden Wellen hinein. Der Ruß, der bisher längs der Mittellinie liegen blieb, wird von der neuen Welle fortgenommen und die Schnittpunkte dieser mit den beiden anderen bilden die Grenzlinien des „V“.

Wir haben diese Erklärung durch kinematographische Aufnahmen zu prüfen gesucht. Die Bilderreihe Fig. 20 gibt z. B. die Entstehung des V auf einer Rußplatte wieder. Im ersten Bilde sieht man nur die berußte Platte. Die beiden Knallsilberhäufchen werden gerade gezündet. Auf Bild 2 erkennt man die Explosionswellen. Sie sind so intensiv, daß sie schon den um die Explosionsstelle gelegenen Ruß aufgewirbelt haben und ihn mitführen. Auf dem dritten Bilde überschneiden sich die Wellen bereits sehr stark, aber die V-Ausbreitung fängt erst jetzt gerade an, sich

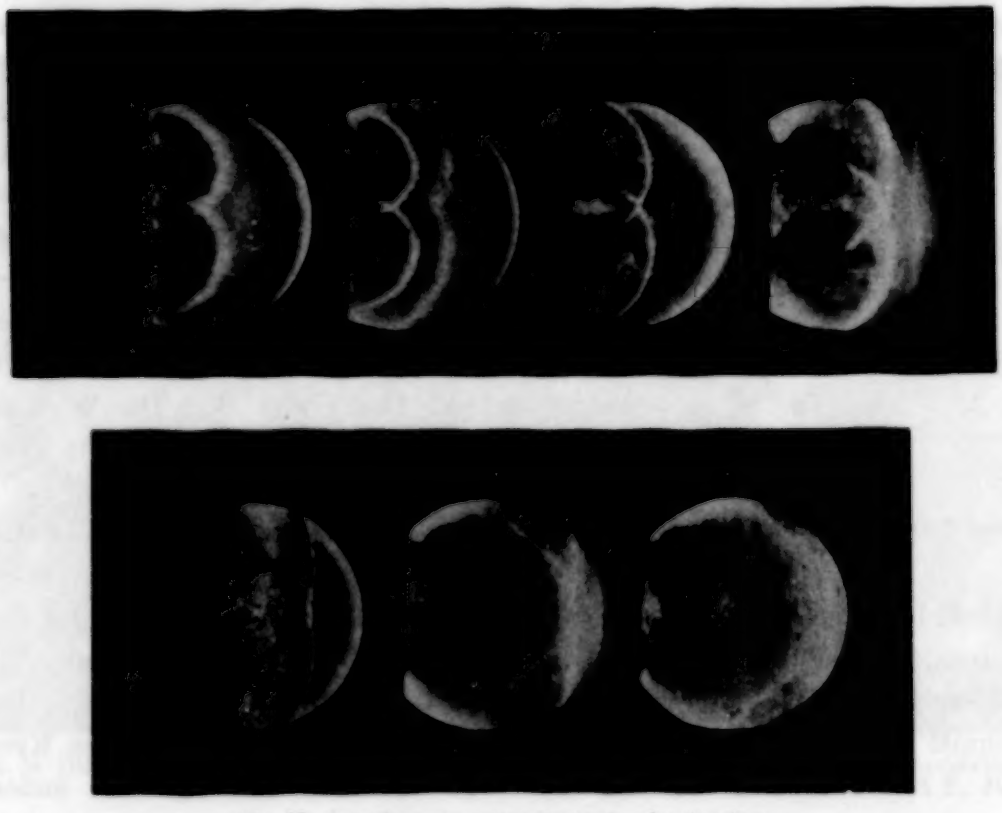


Fig. 22. Interferenz zweier Explosionsknallwellen.

zu bilden. Der Ruß ist hinter der Wellenfront zurückgeblieben (Wellengeschwindigkeit größer als Stoffgeschwindigkeit). Auf Bild 4 ist die „dritte“ Welle schon sehr weit vorgeschritten und man bemerkt, wie groß der Impuls gewesen sein muß, den diese dem Ruß erteilt hat, denn wie eine Protuberanz kommt er längs der Mittellinie herausgeschossen. Auf dem nächsten Bilde sind die Wellen schon außerhalb des Gesichtsfeldes, das „V“ ist fertig gezeichnet. Die beiden folgenden Bilder zeigen die weitere Bewegung des Russes, und das letzte Bild ist aufgenommen, nachdem der aufgewirbelte Ruß sich gesetzt hat. Wie man sieht, spricht die Aufnahmeserie für die Richtigkeit unserer Erklärung.

Die Bilder der Fig. 21 zeigen Schlierenaufnahmen der Interferenz zweier Knallwellen in freier Luft. Ein Geschoß ist als Zeitmaßstab mitphotographiert. In der Serie Fig. 22 sind die beiden Knallsilberhäufchen übereinander angeordnet und mit dünnem Papier überklebt gewesen, daher die vielen umherfliegenden Teilchen. Auch diese beiden Reihen bestätigen die oben dargelegte Anschauung.

Welches ist nun aber der Grund für die beiden Kreisringe um A und B in Fig. 18? Schon E. Mach hat auch dafür eine Erklärung gegeben, die nach unseren Versuchen als völlig zutreffend zu bezeichnen ist. Es ist zu beachten, daß die konzentrischen Ringe nur dann auftreten, wenn sich eine Deckplatte über der Rußplatte befindet, und damit erklärt sich auch ihre Entstehung. Man denke sich (vgl. Fig. 23) die berußte Platte P und die dazu parallele Glasplatte P' senkrecht zur Zeichenebene gestellt und auf der berußten Platte P bei A, also zwischen den beiden Platten, ein Knallsilberhäufchen entzündet. Die von A ausgehende Explosionswelle stößt bei M auf die Deckplatte P'. Die Wirkung auf die Welle ist dann die gleiche, wie wenn in dem bezüglich der Deckplatte P' zu A symmetrisch gelegenen Punkt B ein zweites Knallsilberhäufchen entzündet worden wäre. Folglich entsteht eine V-Ausbreitung EMH, wovon jedoch der gestrichelt gezeichnete Teil MH nicht reell ist. Die Interferenzlinie EM bildet im Raume eine Rotationsfläche um AB als Drehachse. Der Schnitt dieser Rotationsfläche mit der berußten Fläche P ist ein Kreis mit AE als Radius. Dieser Kreis ist nichts anderes als die äußere Begrenzung des vorhin erwähnten Rußringes um A (Bild 18). Der Ruß wurde ja von der intensiven „V-Welle“ stark fortgenommen, und so wird er jetzt oberhalb von E, wo sie die Platte P trifft, stärker weggerissen, als weiter unterhalb. Die feste Wand P wirkt auf die V-Ausbreitung so, als wenn vom Punkte N eine andere V-Ausbreitung ausginge und beide sich in E überschneiden würden (was mit einer bestimmten Knickung verbunden ist). Die von M ausgehende V-Ausbreitung wird dadurch scheinbar in E (mit gewissen Abweichungen vom Reflexionsgesetz) zurückgeworfen. Sie trifft in F die andere Platte P', erzeugt auch hier einen Ring, wird wieder reflektiert, hinterläßt in G gleichfalls einen Ring usw.

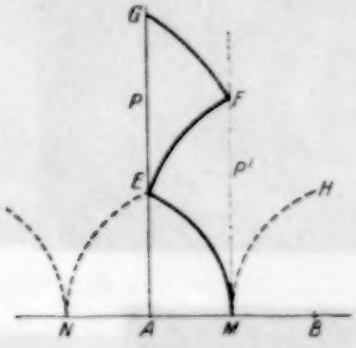


Fig. 23.
Zur Erklärung der Ringbildung.

Auf Fig. 24 sind zwei berußte Glasplatten abgebildet, auf die in der eben beschriebenen Art eine Knallwelle eingewirkt hatte. Das Knallsilberhäufchen lag in der Mitte der rechten Platte, die linke war Deckplatte. Genau entsprechend der eben dargelegten Erklärung, findet man nun auf diesen beiden Platten die Anordnung der drei vorhandenen Ringe: Der kleinste Ring legt sich konzentrisch um die Explosionsstelle (entsprechend dem Kreise mit AE als Radius). Der nächst größere befindet sich auf der Deckplatte (Radius MF). Dann folgt auf der Grundplatte ein Kreis mit dem größten Halbmesser (entsprechend AG).

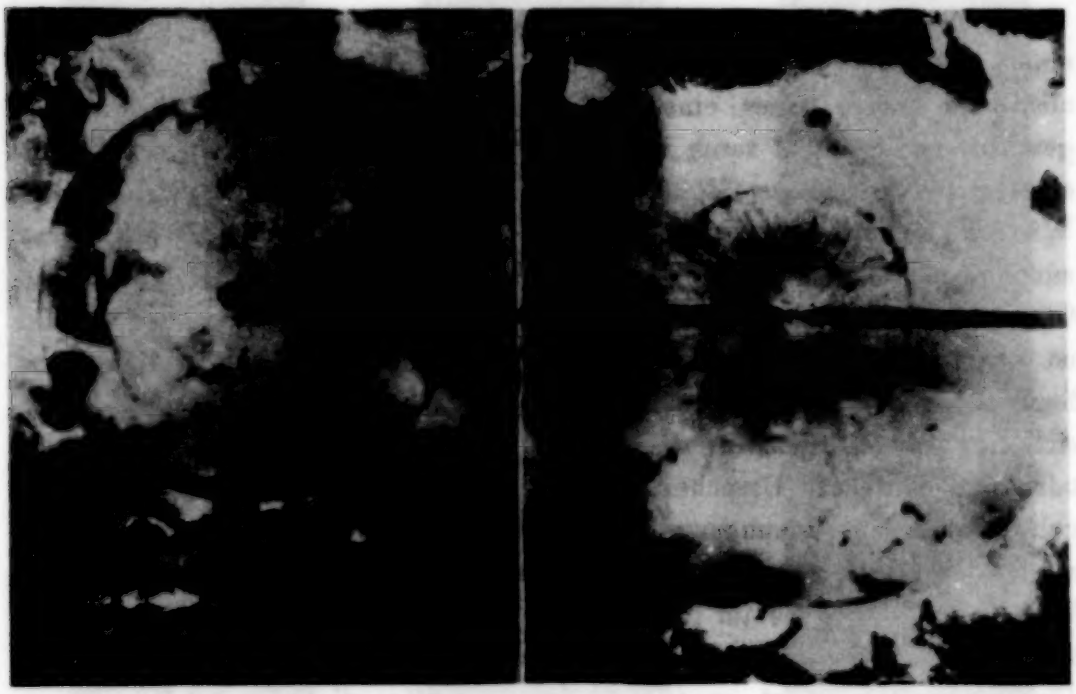


Fig. 24. Die Ringbildung auf zwei berußten Glasplatten. (Links Deckplatte, rechts Grundplatte.)

Bilderreihe Fig. 25 gibt eine kinematographische Folge von Schlierenaufnahmen, welche beweist, daß tatsächlich durch Reflexion an einer festen Wand V-Ausbreitung auftreten kann. In der unteren rechten Ecke zwischen den beiden schwarzen Rechtecken (Projektionen der festen Wände P und P') wurde das Knallsilber gezündet. Auf dem zweiten Teilbild hat die Welle die gegenüberliegende Platte erreicht, und es beginnt gerade die V-Ausbreitung. Die nächsten Bilder zeigen ihre weitere Ausbildung, und man erkennt, daß sie in genau der gleichen Weise verläuft, als wenn sie durch zwei Knallwellen erzeugt wäre. Auf dem sechsten Bilde hat die V-Welle die andere Wand erreicht. Es würde dort der erste Ring entstehen.

Wie man sieht, bietet die Hochfrequenzkinematographie ein ausgezeichnetes Mittel zur Erforschung derartiger Erscheinungen.

3. Gibt es Luftverdünnungsknalle? Wenn eine in einem Behälter eingeschlossene hochgespannte Gasmasse plötzlich aus dem Behälter austritt, entsteht ein Knall, wie z. B. bei einer Dampfkesselexplosion oder beim Platzen eines Autoreifens oder beim Austritt der Pulvergase aus einer Schußwaffe usw. In diesem Falle breitet sich von der Stelle der Knallerzeugung zuerst ein Luftverdichtungsstoß aus, der nach dem Ohr des Beobachters gelangt; es liegt ein Luftverdichtungsknall vor. Von solchen Knallwellen war oben die Rede.

Ein Knall entsteht aber auch, wenn die äußere Luft plötzlich in einen luftleeren oder luftverdünnten Raum hineinstürzt; z. B., wenn aus dem Innern eines einseitig geschlossenen Zylinders ein gut eingeschliffener Stempel rasch herausgezogen wird (Knallbüchse), oder wenn eine luftleer gepumpte Glühlampe auf den Fußboden fällt und zerbricht. Wie entsteht dieser Knall? Das Natürlichste ist ohne Zweifel, anzunehmen, daß in diesem Falle zuerst ein Luftverdünnungsstoß zum Ohre gelangt und die Knallempfindung erzeugt. Aus der Gasdynamik ist aber bekannt, daß ein Verdünnungsstoß nicht stabil sein kann; er beginnt nach seiner Entstehung sofort sich zu verflachen*. Es fragt sich nun, ist es trotzdem die Verdünnungswelle, die den Knall erzeugt, oder sind es andere Ursachen? Trotz mehrerer Versuche ist es uns nicht gelungen, die Verdünnungswelle in unserer kinematographischen Anordnung als Schlierenbild abzubilden; ihre Front muß dafür schon zu sehr verflacht sein. Wie die im folgenden zu beschreibenden Versuche ergeben haben, wird aber auch der Knall, den wir hören, nicht durch die Verdünnungswelle erzeugt, sondern er ist ein Luftverdichtungsknall. Wenn z. B. die luftleer gepumpte Glühbirne plötzlich allseitig zerspringt, stürzen die Luftmassen von allen Seiten her in das Innere der Birne; in der Mitte entsteht ein hoher Druck, und von dieser Stelle aus geht eine Luftverdichtungswelle nach außen, z. B. auch nach dem Ohr des Beobachters. Wenn die Birne nur an einer Seite zerbricht, entsteht an der gegenüberstehenden festen Wand, wo die hereinstürzenden Luftmassen reflektiert werden, ein erhöhter Druck, und wieder geht eine Druckwelle nach außen. Trifft diese Beschreibung der Knallentstehung zu, so kann, falls ein luftleer gepumptes Rohr AB von 34 m Länge an dem vorderen

* Siehe Handbuch Geiger-Scheel, Band VII, Seite 323; Ackeret, ZS. f. Unterr. **39**, 312, 1928; Kobes, ZS. d. österr. Ing. u. Arch. Vereins 1910, S. 553ff., Nr. 35.

Fig. 15.

Fig. 21.

Fig. 25.

Die hier wiedergegebene Bildgröße beträgt $^4/_5$ von der Größe der Originalaufnahmen.

Fig. 27.

Fig. 28.

Fig. 29.

Fig. 30.

Fig. 31.

Fig. 36.

Fig. 37.

Fig. 38.

Fig. 39.

Fig. 40.

Fig. 41.

Fig. 42.

Ende A plötzlich geöffnet wird, der Knall bei A nicht gleichzeitig mit dem Öffnen des Rohres auftreten, sondern erst nach ungefähr $^1/_5$ sec, d. h. erst nachdem der Stoß der bei A hereinstürzenden äußeren Luft das Rohr zweimal durchlaufen hat. Dies zeigte sich in der Tat bei jedem der zahlreichen Versuche, die mit einem solchen Rohre von uns angestellt wurden. Schon mit dem bloßen Ohr war die Verzögerung in dem Auftreten des Knalles bei A sehr deutlich wahrzunehmen. Auch der Reflexionsstoß am geschlossenen Ende B war zu hören. [Das Maximum der Knallstärke bei A ergab sich übrigens nicht bei der maximalen Luftverdünnung, die mit der Pumpe erzeugt werden konnte (etwa 1 mm Hg),

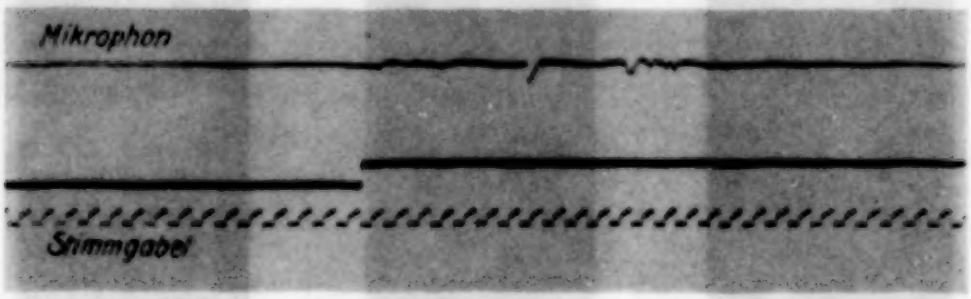


Fig. 26. Oszillogramm des Knalles, der beim Öffnen eines evakuierten Rohres entsteht.

sondern bei nur etwa 500 mm Hg.] Zum Zweck einer quantitativen Feststellung wurde außerdem noch mittels eines Oszillographen die Verzögerungszeit an einem 12,7 m langen geraden Rohr photographisch registriert (siehe Fig. 26). Dabei war die Anordnung derart getroffen, daß an dem vorderen Rohrende A ein das Rohr verschließender Stopfen rasch weggezogen und gleichzeitig ein elektrischer Strom unterbrochen wurde; so entstand auf dem Oszillogramm der Knick der mittleren Kurve. Die Ankunft des Knalles bei A wurde durch ein dort aufgestelltes Mikrophon angezeigt; so entstand der Ausschlag der oberen Kurve. Die untere Kurve registrierte den Strom eines Stimmgabelunterbrechers (1 Periode = 0,01 sec). Die Verzögerungszeit ergab sich zu 0,0725 sec für ein 12,14 m langes Rohr (das bedeutet eine mittlere Geschwindigkeit von 336 m/sec für die Druckwelle). Daß der Sinn des Knallausschlages einer Luftverdichtung und nicht einer Luftverdünnung entspricht, wurde durch einen gesonderten Versuch festgestellt *.

Die so gewonnene Erkenntnis, daß auch derjenige Knall, der bei dem plötzlichen Einströmen der äußeren Luft in einen luftverdünnten

* Daß indirekt erzeugte Luftverdünnungsknalle gehört werden können, hat F. Halsch im Machschen physik. Institut zu Prag 1886 gezeigt; vgl. darüber Wien. Ber. **94**, 763, 1886.

Raum entsteht, durch eine Druckwelle bewirkt wird, ermöglicht auch einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Luftwellen am fliegenden Geschoß. Darauf soll im nächsten Abschnitt in aller Kürze eingegangen werden.

4. Das fliegende Geschoß mit seinen Luftwellen und -wirbeln. In der Bilderreihe Fig. 27 kommt das Geschoß mit einer Geschwindigkeit $v = 895$ m/sec von links heran, durchreißt einen schmalen Kupferstreifen und bewegt sich sodann weiter. Man sieht die das Geschoß begleitende Kopf- und Schwanzwelle und die Luftwirbel hinter dem Geschoß. Auch einige unverbrannte Pulverkörner werden aus dem Lauf ausgestoßen, und zwar mit Überschallgeschwindigkeit, denn sie haben ebenfalls ihre Kopfwellen. Bemerkenswert ist das kleine Wölkchen, das hinter der Durchschießungsstelle des Kupferstreifens aufgetreten ist und dort längere Zeit stehen bleibt. Es

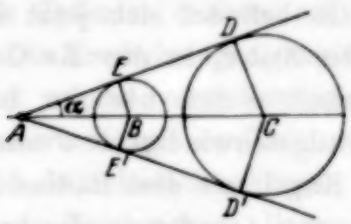


Fig. 32.
Entstehung der Kopfwelle nach E. Mach.

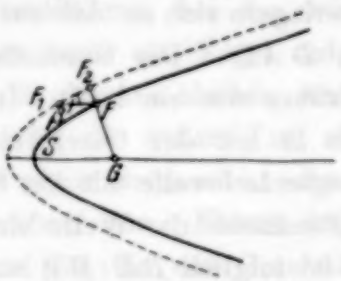


Fig. 33.
Gekrümmte Kopfwelle.

dürfte sich wahrscheinlich um zerstäubtes Kupfer handeln. Die Reihe Fig. 28 zeigt den gleichen Vorgang, nur ist sie mit einer Frequenz von 110000 Hertz aufgenommen worden, während die sekundliche Bildzahl der vorhergehenden Reihe 33000 betrug.

Die Bilderreihen Fig. 29 und Fig. 30 bringen den Durchtritt des Geschosses durch eine Metallscheibe, in die vorher ein Loch mit einem Durchmesser gebohrt wurde, der nur wenig größer war als das Geschoßkaliber. Bei der Reihe 29 flog das Geschoß ohne den Rand des Loches zu streifen hindurch; bei der Reihe 30 berührte es ihn, wenn auch nur sehr wenig, dies ist wohl der Grund dafür, daß auch hier das dunkle Wölkchen zu sehen ist. In beiden Bilderreihen werden Kopf- und Schwanzwelle des Geschosses nach dem Durchschuß sofort wieder neu gebildet; außerdem zeigen sich kräftige Reflexionswellen, sie erscheinen infolge der Anordnung der Schlierenblende als helle Linien. (Die dann noch sichtbaren, nach vorn gehenden Wellen rühren daher, daß die Platte, durch die man hindurchschoß, seitlich begrenzt sein mußte, und die Kopf-

und Schwanzwelle außerhalb der Platte ungestört vordringen konnten.) Die Bilderreihe Fig. 31 zeigt den Durchgang des Geschosses durch einen beiderseits offenen Hohlzylinder. Nach dem Eintritt in den Hohlzylinder endigen Kopf- und Schwanzwelle in den vom hinteren Zylinderrand ausgehenden kugelförmigen Elementarwellen; nach dem Austritt bilden sich beide Wellen wieder neu; sie sind dann rückwärts begrenzt durch die Elementarwellen, die vom vorderen Zylinderrand ausgehen. Der Wirbelschwanz geht ungestört hindurch.

Zur Erklärung der Erscheinungen am fliegenden Geschoß seien die folgenden Betrachtungen eingefügt*.

Die Kopfwelle eines mit großer Geschwindigkeit v fliegenden Geschosses, das in Fig. 32 durch den Punkt A dargestellt ist, entsteht nach E. Mach dadurch, daß die Spitze gegen die äußere Luft stößt und in jedem Augenblick eine Huygenssche Elementarwelle erzeugt. Diese Elementarwellen überlagern sich so, daß nur ihre Einhüllende wahrnehmbar ist: die Kopfwelle DAD'. Die Geschoßspitze befindet sich jetzt in A, einen Moment früher war sie in B. In der Zeit t, in der die Geschoßspitze von B bis A mit der Geschwindigkeit v sich bewegte, hat sich die in B erzeugte Luftwelle mit der Schallgeschwindigkeit a ausgedehnt, so daß die Oberfläche der Welle eine Kugel mit dem Radius $BE = a.t$ bildet; es ist folglich $BE:BA = a.t:v.t$, und wenn der halbe Wellenwinkel mit α bezeichnet wird, erhält man die Machsche Gleichung: $a = v.\sin\alpha$.

In Wirklichkeit ist aber das Geschoß nicht punktförmig; die auffallendste Folge davon ist die, daß die Kopfwelle nicht geradlinig, sondern gekrümmt erscheint, wie es Fig. 33 darstellt.

Man könnte sich nun folgende Vorstellung bilden: Die Elementarwellen, die die Kopfwelle bilden, sind eben Knallwellen mit anfänglicher Überschallgeschwindigkeit. Dann wäre die Fortpflanzungsgeschwindigkeit w der Welle in dem variablen Punkt F der Kopfwelle gegeben durch $w = v \cdot \frac{FF_2}{FF_1} = v.\sin\beta$. Denn (siehe Fig. 33) denkt man sich bei konstanter Geschoßgeschwindigkeit v die Kopfwelle parallel mit sich selbst in der Richtung der Geschoßbewegung um ein Stück $v\,dt = FF_1$ verschoben, so hat sich in der gleichen Zeit die zu F gehörende Elementarwelle um $FF_2 = w\,dt$ ausgedehnt. Folglich ist $FF_2:FF_1 = \frac{w}{v} = \sin\beta$.

* Wir beabsichtigen in einer anderen Abhandlung eine ausführlichere Darstellung zu geben.

Von S ab entlang der Kopfwelle nimmt $\sin\beta$ allmählich ab von dem Maximalwert 1 bis zu $\frac{a}{v}$. Diese Erklärungsweise für die Krümmung der Kopfwelle stammt von E. Mach und ist wohl fast allgemein angenommen; auch der eine von uns (C. C.) hat sich bei dieser Erklärung früher begnügt. Aber ganz einwandfrei ist die angeführte Beschreibung nicht. Schon bei der Kopfwelle eines mit Überschallgeschwindigkeit fliegenden vorn senkrecht abgeschnittenen zylindrischen Geschosses kommt man damit sofort auf Widersprüche. Dies hängt damit zusammen, daß die Elementarwellen in Wirklichkeit nicht allein von der Geschoßspitze ausgehen, sondern von jedem Punkt der Geschoßoberfläche. Und die Einhüllende dieser sämtlichen Elementarwellen ist die Kopfwelle. Eine exakte Behandlung nach dieser Methode wäre sicher recht kompliziert. Wir wollen daher das Problem als ganzes auffassen und eine andere Betrachtung so kurz wie möglich durchführen, bei der wir uns das Geschoß als Zylinder denken, auf den vorn ein Kegel aufgesetzt ist (Fig. 34). Die Erscheinungen müssen die gleichen bleiben, wenn wir uns das Geschoß ruhend vorstellen und dafür die äußere Luft als mit der Geschoßgeschwindigkeit von links nach rechts strömend annehmen. Wäre das Geschoß kein Rotationskörper, sondern durch Ebenen begrenzt, die senkrecht zur Zeichenebene liegen und für die das Geschoßprofil der Zeichnung ($SABA'B'$) den Grundriß darstellt, so wären die Vorgänge an der Spitze S dieselben, wie sie Th. Meyer* berechnet hat: Wenn der Winkel ε (siehe Fig. 34) nicht größer als ein bestimmter Wert ε'** ist, so geht geradlinig von S ein „schiefer Verdichtungsstoß“ aus, dessen Neigung β gegen die Symmetrielinie größer als α ist (wo α der Machsche Winkel, siehe Fig. 32). Ist jedoch $\varepsilon > \varepsilon'$, so geht der Stoß nicht von S aus, sondern rückt weiter nach vorn und ist gekrümmt. Bei einem rotationssymmetrischen Geschoß*** nun setzt der Stoß — hier die Kopfwelle — unter dem gleichen Winkel an wie bei dem zweidimensionalen Problem (in S, wenn $\varepsilon < \varepsilon'$, weiter vorn, wenn $\varepsilon > \varepsilon'$), aber im weiteren Verlauf muß die Kopfwelle auf jeden Fall gekrümmt sein, der Winkel β nähert sich hier mit größerer Entfernung von der Geschoßachse immer mehr dem Winkel α.

---

* Th. Meyer, Mitteilungen über Forschungsarbeiten a. d. Geb. d. Ing.-Wes., Heft 62, Berlin 1908.

** Die genaue Größe von ε' siehe bei Meyer, a. a. O.

*** Soviel uns bekannt, ist das dreidimensionale Problem noch von keiner Seite behandelt worden. Hier soll es sich nur um qualitative Überlegungen handeln.

In Fig. 34 sind die Strömungslinien beim zweidimensionalen Problem bzw. wie sie in der Nähe des rotationssymmetrischen Geschosses verlaufen eingezeichnet. Vom Verdichtungsstoß SC bis zur Linie AD ($\gamma =$ Machscher Winkel für dieses Gebiet) gehen sie parallel zu SA. Zwischen DA und EA tritt Expansion ein, die Strömungslinien sind gekrümmt, um von AE bis zu BF wieder parallel zu AB zu verlaufen. Von BF ab tritt eine nochmalige Expansion ein. Die Strömungslinien sind hier zur Geschoßachse hin gekrümmte Kurven (über ihre Form vgl. Meyer, a. a. O.). Hinter dem Geschoß bildet sich ein luftleerer Raum. Der Expansion

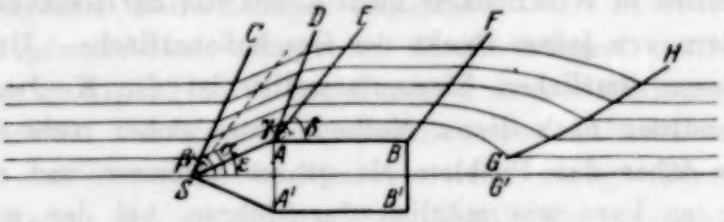


Fig. 34. Strömungslinien bei ebenem Problem.

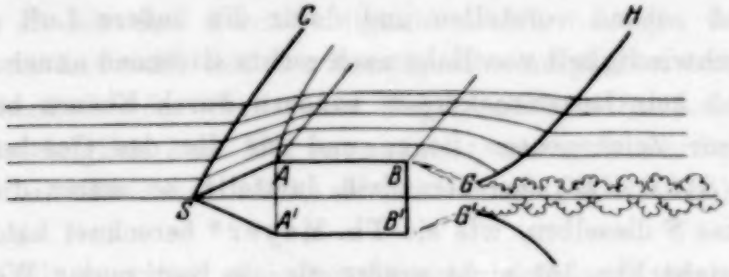


Fig. 35. Strömungslinien um ein Geschoß.

wird dadurch eine Grenze gesetzt, daß auch von der unteren Seite her Luft einströmt. Wäre keine Wirbelbildung vorhanden, so würde mit einem Verdichtungsstoß GH (der Schwanzwelle) die Strömung wieder in eine Parallelströmung übergehen. In Wirklichkeit tritt eine starke Wirbelbildung ein (siehe Fig. 35), welche einen unscharfen und undefinierten Ansatz der Schwanzwelle verursacht. Es könnte sehr verlockend erscheinen, die Schwanzwelle als eine Verdünnungswelle anzusprechen, die deshalb nach innen gekrümmt ist, weil die sie bildenden Elementarwellen sich anfangs mit Unterschallgeschwindigkeit ausbreiten*. Daß in der Tat aber die Schwanzwelle ein Verdichtungsstoß ist, beweisen sowohl Schlieren- als auch Interferenzaufnahmen. Man kann sich ihr Zustandekommen auch folgendermaßen klarmachen:

* Siehe Anmerkung * auf Seite 170.

Wenn der Geschoßboden (siehe Fig. 35) eine bestimmte Stelle BB' des Raumes passiert hat, beginnen die Teilchen der äußeren Luft von der Seite her in den luftverdünnten Raum $BB'G'G$ hineinzustürzen, der sich unmittelbar hinter dem Geschoß bilden muß, das mit 895 m/sec Geschwindigkeit fliegt. Diese Teilchen stoßen erst an der Stelle GG' von allen Seiten zusammen. Dort entsteht somit eine plötzliche Druckerhöhung, und diese hat die Bildung einer Druckwelle zur Folge. Die Einhüllende dieser fortwährend gebildeten Druckwellen ist eben die Schwanzwelle. Wie bei Windstille ein Schall in der Luft nach irgend einer Richtung mit der normalen Schallgeschwindigkeit sich ausbreitet, dagegen bei Gegenwind mit einer kleineren Geschwindigkeit, ebenso wird hier eine Unterschallgeschwindigkeit dadurch vorgetäuscht, daß die Elementarwellen von dem Wirbelkanal her nach außen hin sich ausbreiten, während gleichzeitig die äußere Luft nach dem luftverdünnten Raum des Wirbelkanals hereinströmt. Man hat somit hier bei der Entstehung der Schwanzwelle ein Analogon zu der Druckwelle, die sich bildet, wenn eine luftleer gepumpte Glühlampe plötzlich allseitig zerspringt und die Teilchen der äußeren Luft von allen Seiten her in der Mitte der Glühlampe zusammenstoßen (siehe oben).

Bei dem dreidimensionalen Problem des rotationssymmetrischen Geschosses ändern sich die Verhältnisse der Fig. 34 insofern, als mit zunehmender Entfernung vom Geschoß die Parallelströmung, die vorher vorhanden war, immer weniger gestört wird. Es muß dann die Neigung sämtlicher Wellen, die vom Geschoß ausgingen, sich immer mehr dem Machschen Winkel (siehe oben) nähern. Die Kopfwelle wird also zuerst steiler ansteigen, um dann flacher zu werden; das Umgekehrte tritt bei der Schwanzwelle ein. Erst nach einer verhältnismäßig großen Entfernung (etwa 20 cm) vom Geschoß verlaufen Kopf- und Schwanzwelle einander parallel. Die Kenntnis des Machschen Winkels α würde — bei bekannter Schallgeschwindigkeit a — eine einfache Bestimmung der Geschoßgeschwindigkeit ermöglichen $\left(\text{es ist } v = \frac{a}{\sin \alpha}\right)$. Aus praktischen Gründen ist es nicht leicht möglich, Kopf- und Schwanzwelle in sehr großer Entfernung gleichzeitig mit dem Geschoß zu photographieren, wo ihre Neigung gegen die Geschoßbahn mit dem Machschen Winkel identisch ist; man kann sich praktisch so helfen, daß man die Neigung der Kopf- und der Schwanzwelle in der Nähe des Geschosses bestimmt und aus beiden Werten das Mittel nimmt. Auf diese Weise ergab sich dann z. B. beim S-Geschoß $v = 893{,}1$, mit einer wahrscheinlichen Abweichung der

einzelnen Messung gegenüber dem Mittelwert von $w = 9{,}39$ m/sec $= 1{,}05\,\%$. Eine gleichzeitige Messung mit einem Chronographen ergab als Mittelwert der zugehörigen 20 Messungen $v = 888{,}3$, mit $w = 2{,}1\,\%$. Bei dem Geschoß $M/88$ wurde aus 20 Schüssen $v = 655{,}2$ erhalten, mit einem wahrscheinlichen Fehler $w = 0{,}61\,\%$. Die direkte Messung von v mittels des Zeitmessers lieferte $v = 642{,}0$ mit $w = 1{,}47\,\%$.

Zu den beiden Bilderreihen Fig. 36 und 37 ist folgendes vorauszuschicken: Wiederholt ist vorgeschlagen worden, eine solche stählerne Schutzblende, die auch bei bester Oberflächenhärtung gegen ankommende Geschosse nicht völlig zu schützen vermag, sondern gerade noch durchschlagen wird, dadurch widerstandsfähiger zu machen, daß die Blende nicht starr befestigt, sondern beweglich angebracht wird (ähnlich wie bei Schießbuden ein Vorhang durch das Geschoß nur zurückgebogen, oder wie mitunter in Pferdeställen bzw. bei Kegelbahnen eine aufgehängte Hohlrampe verwendet wird, die beim Aufschlag des Pferdehufs bzw. der Kegelkugel zurückweicht und dadurch weniger beschädigt wird). Jenen Vorschlägen liegt also der Gedanke zugrunde, daß durch die bewegliche Anordnung der Schutzblende die Energie des auftreffenden Geschosses ganz in Lagenänderungs- und Formänderungsarbeit an der Blende umgewandelt werden soll. Damit dies in der Tat der Fall ist, damit also die bewegliche Blende wirklich Nutzen bringt, muß eine ganz bestimmte Beziehung bestehen zwischen der Masse, der Auftreffgeschwindigkeit, der Form und den Dimensionen des Geschosses, ferner der Masse, dem Elastizitätsmodul, der zulässigen größten Biegungsspannung und dem Widerstandsmoment und damit den Dimensionen und der Form der Blende. Aber wenn man sich die betreffende Rechnung vergegenwärtigt, wird man finden, daß sie viele Unsicherheiten in sich birgt; insbesondere hat man zu bedenken, daß unter sonst gleichen Umständen derjenige Teil der Blende, welcher für die Lage- und Formänderung in Betracht kommt, um so kleiner ist, je größer die Auftreffgeschwindigkeit des Geschosses ist; dieser Anteil läßt sich aber nur ungenau rechnerisch ermitteln. Es sind also Versuche notwendig. Durch die Bilderreihen Fig. 36 und 37 soll für einen ganz einfachen Fall gezeigt werden, daß für derartige Versuche die Funkenkinematographie von Vorteil sein kann. Eine Aluminiumplatte von 13 cm Breite, 13 cm Höhe und 0,4 cm Dicke wurde frei aufgehängt. Am unteren Teil der Platte war ein Stift befestigt, dem ein darunter befindlicher raumfester zweiter Stift gegenüberstand. Bilderreihe Fig. 36: Es wird mit dem S-Geschoß bei normaler Pulverladung von 3,2 g, also mit einer Auftreffgeschwindigkeit von 895 m/sec gegen die

Platte geschossen. Das Geschoß durchschlägt die Platte. Aber eine Lagenänderung oder Verbiegung der Platte unmittelbar nach der Durchschießung ist kaum festzustellen. Bilderreihe Fig. 37: Schuß gegen die gleiche Platte mit dem gleichen Geschoß, aber bei einer Pulverladung von 1,0 g. Jetzt zeigt sich die Platte unmittelbar nach der Durchschießung verbogen.

Die Bilderreihe Fig. 38 zeigt den Schuß eines S-Geschosses mit 1 g Ladung durch ein 3 cm dickes Hartholzbrett. Das Geschoß fliegt vor dem Durchschuß noch mit Überschallgeschwindigkeit, denn es hat eine Kopfwelle; nach dem Durchschuß jedoch ist seine Geschwindigkeit so weit vermindert, daß es mit Unterschallgeschwindigkeit fliegt. Eine Kopfwelle — die sich andernfalls sofort hätte neu bilden müssen — ist nicht mehr vorhanden.

Als letztes bringen wir noch drei Bilderserien, die den Vorgang des Geschoßaustritts aus der Mündung illustrieren. (Vgl. darüber C. C., Ballistik, Bd. II, 1927, § 23.) In der Reihe Fig. 39 sieht man auf dem ersten Bild die austretende Luftknallwelle. Auf Bild 4 ist sie von der schnelleren Gaswelle eingeholt worden. Das Bild 7 zeigt den Zeitpunkt, an dem das Geschoß gerade die Mündung verlassen hat; es breitet sich jetzt eine sehr intensive neue Gaswelle aus.

Fig. 40 zeigt denselben Vorgang bis zu späteren Zeitmomenten. Auf beiden Reihen ist die Staubildung sehr gut erkennbar. Die Pulvergase haben zunächst eine Geschwindigkeit, die etwas größer ist als die des Geschosses. Bald (etwa 35 cm vor der Mündung) aber büßen sie infolge des Reibungseinflusses der äußeren Luft so viel an Geschwindigkeit ein, daß das Geschoß sie überholt. Diesen Augenblick zeigt die Reihe Fig. 41.

Hiermit wollen wir die Beispiele zur Anwendung der Hochfrequenzkinematographie, die sich beliebig häufen ließen, abschließen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unseren wärmsten Dank auszusprechen für die großzügige Unterstützung, die sie uns bei der vorliegenden Arbeit hat zuteil werden lassen. Ohne ihre Hilfe hätten die Untersuchungen nicht durchgeführt werden können.

Berlin, Technische Hochschule, Institut für technische Physik.

Die Molekülabsorption des Jods im Vakuumultraviolett.

Von **H. Sponer** und **William W. Watson*** in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1929.)

Es wird die Molekülabsorption des Joddampfes im Vakuumultraviolett untersucht und dabei werden drei verschiedene Absorptionsgebiete gefunden. Von 1950 bis etwa 1780 Å erstrecken sich Serien mit eng benachbarten Banden; ihr Verhalten bei Druckänderung wird beschrieben. In der Gegend um 1750 Å erscheinen bereits bei ganz tiefen Drucken einige wenige Banden, die nicht einzuordnen sind. Ein weiteres Absorptionsgebiet liegt zwischen 1600 und 1500 Å. Für die Einordnung des langwelligen Systems werden zwei Möglichkeiten diskutiert.

Einleitung: Das sichtbare Bandenspektrum des Jods gehört zu den wenigen Systemen, die bis zu ihrer Konvergenz verfolgt werden können. Aus der Lage der Konvergenzstelle und der thermochemisch bestimmten Dissoziationsarbeit des normalen Jodmoleküls konnte geschlossen werden, daß diese Konvergenzstelle einem Zerfall des Jodmoleküls in ein normales und ein im $^2P_1$-Zustande befindliches Jodatom entspricht**. Es ist zu erwarten, daß weitere Absorptionsbandensysteme des Jods existieren, die zu einer Dissoziation in normale und höher angeregte oder nur in verschiedene angeregte Jodatome führen. Daß das Jodmolekül z. B. in der Gegend von 1860 bis 2200 Å absorbieren muß, ist durch McLennan*** und Oldenberg**** gezeigt, die mit diesen Wellenlängen eine ultraviolette Bandenfluoreszenz des Jods anregen konnten. Fernerhin haben kürzlich Pringsheim und Rosen† über ein im Ultravioletten gelegenes neues Absorptionsbandensystem des Jods berichtet, das sie nur bei Temperaturen oberhalb 500° erhielten. Nach ihrem Kantenschema ist aber nicht zu ersehen, wohin diese Banden konvergieren könnten. Während unserer Untersuchung wurde uns ferner eine Arbeit von Kimura und Miyanishi†† bekannt, die ebenfalls über ein neues im Ultravioletten gelegenes Absorptionssystem des Jodmoleküls berichten, das sie zwischen 35° und 120° beobachteten. Auch bei ihrem Schema kann auf eine Konvergenz nicht geschlossen werden. Wir haben nun die Absorption

---

* Fellow of the John Simon Guggenheim Memorial Foundation.

** J. Franck, Transact. Far. Soc. **21**, [3], 1925; G. E. Dymond, ZS. f. Phys. **34**, 553, 1925.

*** J. C. McLennan, Proc. Roy. Soc. (A) **88**, 289, 1913; **91**, 23, 1915.

**** O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **18**, 1, 1923; **25**, 136 1924.

† P. Pringsheim und B. Rosen, ebenda **50**, 1, 1928.

†† M. Kimura und M. Miyanishi, Scientific Papers, Institute of Physical and Chemical Research, Tokyo **10**, 33, 1929.

des Jods im äußersten Ultraviolett, d. h. von 1950 Å an, nach kürzeren Wellenlängen untersucht. Über diese Versuche soll im folgenden berichtet werden.

Experimentelles. Als Lichtquelle diente eine Wasserstofflampe mit Flußspatfenster, die auf den Spalt eines Flußspatvakuumspektrographen abgebildet wurde. Die abbildende Flußspatlinse wurde in das Absorptionsgefäß gesetzt, das wegen der großen Brennweite der Linse eine Länge von 80 cm hatte. Mit dem Spektrographen war das Absorptionsrohr durch ein Flußspatfenster verbunden. Das Jod befand sich in einem Ansatz des Absorptionsgefäßes. Es wurde eine Reihe von Aufnahmen gemacht, bei denen das Absorptionsrohr auf Zimmertemperatur gehalten und die Temperatur des Ansatzes von -24^0 bis Zimmertemperatur, d. h. der Dampfdruck variiert wurde. Ein höherer Dampfdruck hatte bei unserem Wellenlängenbereich keinen Zweck, wie später besprochen werden wird. Da die Flußspatlinse sich in dem Absorptionsrohr befand, war es nicht möglich, Aufnahmen bei konstantem Druck und wachsender Temperatur unter definierten Bedingungen zu machen. Wir haben uns so geholfen, daß wir nur einen Teil des Rohres erhitzten, damit die Linse und die Fenster kalt, d. h. auf Zimmertemperatur blieben. Der Ansatz war dabei auf tieferer Temperatur. Die Dispersion des Spektrographen betrug etwa 9 Å pro Millimeter bei 1700 Å.

Experimentelle Ergebnisse. Bei tiefen Drucken — Temperatur des Ansatzrohres -24^0 C — erscheinen fünf starke Banden bei 56 720, 56 945, 57 143, 57 338 und 57 517 cm^{-1}. Mit wachsendem Druck verbreitern sie sich, und zwar besonders stark die mittleren. Außerdem tritt eine neue Bande am roten Ende und eine größere Anzahl auf der kurzwelligen Seite auf, von denen sich aber nur einige wenige an die obengenannten Banden anzuschließen scheinen. Bei 0^0 sind diese Banden schon so verbreitert, daß sie ineinander überzugehen beginnen, und bei $+ 10^0$ ist in der Mitte der betreffenden Stelle bereits eine Lücke herausabsorbiert. Nach dem Aussehen des Spektrums ist anzunehmen, daß diese fünf Banden und die wenigen sich daran anschließenden zu einem System gehören, hingegen liegen die übrigen Banden regellos verteilt. Die Reproduktion einer Platte bei -3^0 möge einen Eindruck von dem Spektrum geben. Tabelle 1 enthält die ausgemessenen Banden. Da bei diesen keine scharfen Kanten zu erkennen waren, wurden bei der Ausmessung die Mitten der Banden benutzt. Als Vergleichsspektrum diente eine Entladung in Luft. Wir benutzten die genügend genau bekannten Banden des N_2 und des NO, sowie die als Standardlinien bekannten Stickstoffatomlinien bei 1742 und

1745 Å. Die mit *S* bezeichneten Banden bedeuten starke Absorption. Im übrigen ist keine Intensitätsangabe verzeichnet, da bei Absorptionsmessungen derartige Schätzungen bekanntlich sehr schwierig sind.

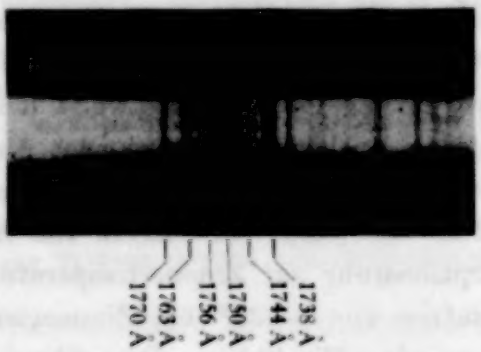


Fig. 1.

Während dieses offenbar stärkste Absorptionssystem sich in der beschriebenen Weise entwickelt, tritt am langwelligen Ende ein viel schwächeres Bandensystem ganz anderen Charakters auf. Zuerst deutlich beobachtet haben wir es bei $-4°$ C. Es besteht aus einer Reihe eng

Tabelle 1.

Wellenzahlen der kurzwelligen Banden.

S 56 501	57 732	58 386	59 194
S 56 720	57 791	58 600	59 328
56 858	57 900	58 625	59 395
S 56 945	57 957	58 648	59 546
S 57 143	58 059	*S* 59 033	59 768
S 57 338	58 162	59 105	59 833
S 57 517	58 336	59 166	60 006
57 595			

nebeneinander liegender Banden. Das kurzwellige Ende reicht bis in die Gegend der erwähnten fünf Banden des anderen Systems hinein (z. B. gut zu sehen auf einer Platte bei $+10°$), ist aber mit wachsendem Druck wegen der starken Verbreiterung dieser Banden bis zum Aussehen eines Kontinuums bald nicht mehr zu erkennen. Mit zunehmendem Dampfdruck treten immer neue Banden am langwelligen Ende hinzu, während die kontinuierliche Absorption am kurzwelligen Ende nach Rot fortschreitet. Da die Dispersion unseres Flußspatspektrographen von etwa 1950 Å an nach längeren Wellen zu klein ist, um diese Banden genügend genau ausmessen zu können, haben wir darauf verzichtet, das Spektrum bis in diese Gegend zu verfolgen und auszumessen. Unsere längste ausgemessene Bande hat die Wellenlänge 1951 Å. Stellenweise liegen die Banden so

nahe beieinander, daß eine Trennung sehr ungenügend möglich war. Infolgedessen zeigt unsere Tabelle einige Lücken. Überhaupt ist die Ausmessung infolge der für dieses System in diesem Gebiet immer noch kleinen Dispersion unseres Spektrographen mit einer ziemlich großen Ungenauigkeit behaftet und es würde durchaus wünschenswert sein, die gleichen Messungen mit einer erheblich größeren Dispersion zu wiederholen. Soweit es zu erkennen ist, scheinen die Banden nach Rot abschattiert zu sein. Tabelle 2 enthält die ausgemessenen Banden. Das Aussehen des Spektrums entspricht dem des von Kimura und Miyanishi* beschriebenen und abgebildeten Absorptionsspektrums.

Tabelle 2.

Wellenzahlen des langwelligen Systems.

$n = 1$		$n = 0$	
51 224	52 740	53 425	54 787
281	787	475	825
384	840	522	862
387	872	569	907
430	903	613	950
476	947	3 Glieder fehlen	1 Glied fehlt
526	991	814	55 039
569	53 042	5 Glieder fehlen	071
623	094	54 059	115
673	126	085	153
724	170	120	1 Glied fehlt
777	225	171	227
828	269	207	263
885	329	244	303
939	359	292	343
982	399	324	383
52 032	450	367	418
.082	499	407	448
136	546	448	etwa 25 Glieder fehlen
182	588	1 Glied fehlt	56 569
235	639	528	604
289	3 Glieder fehlen	570	642
339	814	603	
389	850	4 Glieder fehlen	
439	878		
492	910		
542	949		
591	983		
640	54 027		
691	085		

Ferner ist noch zu erwähnen, daß starke Absorption in das Gebiet von 1600 bis 1500 Å fällt, doch konnten wir sie nur qualitativ beob-

* l. c.

achten, da in diesem Wellenlängenbereich das Wasserstoffviellinienspektrum das Kontinuum vollständig überdeckt. Von 1500 Å nach kurzen Wellenlängen ist selbst bei sehr kleinen Dampfdrucken kontinuierliche Absorption zu beobachten.

Wir haben fernerhin versucht, außer der Molekül- auch die Atomabsorption des Jods zu beobachten. Zu diesem Zwecke wurde das lange Absorptionsrohr mit intensivem Licht von drei Kohlebogenlampen in der von Turner* benutzten Weise bestrahlt. Die Atomabsorptionslinien konnten jedoch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Auch die Aufnahmen mit erhitztem Absorptionsrohr gaben keine positiven Resultate.

Deutung der Ergebnisse. Die bei tiefen Drucken beobachteten fünf Banden in der Gegend von 1750 Å zeigen die Abstände 225, 198, 195, 179 cm^{-1}. Das ist die Größenordnung der Schwingungsquanten des Grundzustandes. Wir vermuten, daß es sich hier um Bandengruppen handelt, d. h. daß der obere und untere (Normal-)Zustand nahezu gleich große Schwingungsquanten besitzen. Die Übergänge $0-0$, $1-1$, $2-2$ usw. sind dann energetisch sehr wenig voneinander verschieden und wir glauben, daß die große Breite, ja fast Verwaschenheit der mittleren Banden davon herrührt. Bestärkt wurden wir in unserer Annahme durch Experimente bei konstantem Druck und variabler Temperatur. Das Ansatzrohr war dabei auf -20^0 C und das Absorptionsrohr auf -10, $+25$ und 140^0 C. Bei allen drei Aufnahmen ist die Zahl der beobachteten Banden die gleiche, hingegen sind die mittleren Banden bei 140^0 C deutlich stärker verbreitert, was wir auf eine Zunahme der Schwingungsquanten des Grundzustandes schieben. Eine Analyse dieser Banden war uns nicht möglich. Wir vermuten, daß in dem Spektralbereich von 1770 Å abwärts mehrere Elektronenterme des Moleküls angeregt werden, doch können wir bei der Kompliziertheit der Verhältnisse keine irgendwie sicheren Schlüsse ziehen. Wenn die Frequenzdifferenzen der eben besprochenen Banden einen ähnlichen Gang zeigen wie die des Grundzustandes, dann würde ihre Konvergenzgrenze einem Zerfall des Jodmoleküls in ein normales und ein im ^1P-Zustande befindliches Jodatom entsprechen.

Das Aussehen des langwelligen Systems führt zu dem Schluß, daß es sich hier um ein einziges System handelt. Sein allmähliches Erscheinen bei Druckveränderung wurde bereits beschrieben. An seinem kurzwelligen und langwelligen Ende sind die Banden deutlich zu sehen,

* L. A. Turner, Phys. Rev. (2) **31**, 983, 1928.

dazwischen liegen Stellen mehr oder minder großer Verwaschenheit, die der Grund der lückenhaften Ausmessung sind. Trotz dieser Unsicherheit scheint uns die Anordnung unserer Banden in zwei Progressionen vernünftig zu sein. Gerade als wir mit ihrer Aufstellung beschäftigt waren, erhielten wir die Arbeit von Kimura und Miyanishi*. Da ihr reproduziertes Spektrum dem unseren ganz ähnlich ist im Aussehen und Verhalten, lag der Schluß nahe, daß unsere Banden die ultraviolette Fortsetzung der ihren darstellen, was unserer Meinung nach tatsächlich der Fall ist. Übrigens geben sie an, daß bei tieferen Temperaturen als 35° C sich ihr Spektrum noch zu kürzeren Wellenlängen als 1950 Å erstreckt. Kimura und Miyanishi veröffentlichen ein Kantenschema ihrer Banden, doch scheint uns dieses aus folgenden Gründen zweifelhaft. Sie nehmen danach an, daß bei 120° C vom Grundzustande aus nur von den Schwingungsquanten 9 bis 31 absorbiert wird. Wir glauben hingegen nicht, daß bei ihren Temperaturen und Drucken (Höchsttemperatur 120° C und dabei ein 60° C entsprechender Dampfdruck) bereits so viele Schwingungsquanten im Grundzustande vorhanden sein können. Auch ist auffallend, daß ihre Frequenzdifferenzen denen der ersten Schwingungsquanten und nicht denen von 9 bis 31 entsprechen, außerdem nehmen sie nicht ab. Wir haben daher unter der Annahme, daß unsere Progressionen vom nullten und ersten Schwingungsquant des Grundzustandes ausgehen (Tabelle 2 enthält die entsprechenden Angaben), die Banden von Kimura und Miyanishi anders geordnet. Das Resultat ist in Tabelle 3 angegeben. n bedeutet die Quanten des Grundzustandes, n' diejenigen des angeregten Zustandes. Auf die Numerierung der n' ist verzichtet worden, da sie gänzlich willkürlich ist. Die Mittelwerte der Frequenzdifferenzen des Grundzustandes und des angeregten Zustandes sind angegeben. Man sieht aus den Schwankungen, wie gering die Genauigkeit ist. Wir wollen darum auch nicht behaupten, daß diese Anordnung die endgültig richtige ist, sie erscheint uns aber sehr viel besser als die von Kimura und Miyanishi angegebene. Sie umfaßt alle unsere Banden und die Banden der japanischen Forscher bis auf einige wenige meist mit u (unclear) bezeichnete Banden. Danach sind bei ihren Versuchsbedingungen zehn Schwingungsquanten des Grundzustandes vorhanden, was durchaus anzunehmen ist. Wir haben aus zeichnerischen Gründen auf das Hinschreiben unserer sämtlichen Banden verzichtet und nur den Anschluß an die Banden von Kimura und Miyanishi vermerkt. Die von uns ge-

* l. c.

Tabelle 3.

n'	$n=1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
										46 723 (30)	74
										797 (00)	—
										-- (77)	—
										931 (41)	66
										46 997 (00)	78
										47 075 (79)	73
										148 (46)	65
							47 857			213 (19)	63
							916	47 699		280 (81)	67
							972	770		354 (51)	67
							48 041	832		425 (19)	65
							103	901		490 (87)	61
							163	972		543 (48)	67
							—	48 041	47 816	608 (20)	66
							312	103	887	681 (88)	64
					48 789	48 582	373	163	956	747 (56)	65
				49 066	855	644	434	226	48 022		65
				136	917	701	497	280	089		61
				197	982	—	561	—			66
				257	49 047	829	627	—			64
				320	112	896	689	—			62
				384	175	958	748	—			63
				442	235	49 025	815	606			59
				506	293	086	872	660			64
			49 777	565	359	148	947				63
			839	629	425	211	49 004				61
			893	—	484	279					61
		50 173	956	750	537	345					60
		234	50 015	809	599	406					57
		287	075	867	654						60
		345	140	926							58
		398	198	988							60
		459	259	50 045							57
		—	314	105							53
		562	370	168							58
		625	424								62
		688	485								55
	50 942	741	543								62
	51 007	—	602								53
	059	847	656								53
	117	896	—								66
	185	961	—								58
	237 (24)	51 026	—								60
	298 (81)	086	—								40
	(334)	130	911								53
	(387)		983								43
	(430)		51 033								46
	(476)										
	⋮										
	bis etwa 55 weitere Glieder										
		212	205	209	210	209	207	208	202	202	

messenen Banden sind eingeklammert. Bei den sich überdeckenden Werten sieht man, daß unsere Zahlen um rund 15 cm^{-1} niedriger als die ihren sind, darum ist an der Anschlußstelle die Frequenzdifferenz zu klein. Am roten Ende ist ein Teil der Banden durch einen Strich abgetrennt. Die rechts oben vom Strich liegenden Banden waren im Gegensatz zu dem ganzen übrigen links liegenden Teile nicht in eindeutiger Weise einzuordnen. Es sind dies alles bei 120° C aufgenommene Banden, während die links vom Striche liegenden Werte einer Aufnahme bei 65° C entsprechen. Während wir daher glauben, daß der linke Teil im wesentlichen die Verhältnisse richtig wiedergibt, bestehen über den rechten Teil Unklarheiten. Wir haben zwei Möglichkeiten diskutiert.

Erstens ist es durchaus möglich, daß die unter dem Schwingungsquantum 10 aufgeführten Banden gar nicht mehr in dieses System gehören, sondern z. B. die 0-Progression eines neuen darstellen. Es scheint dieser Schluß naheliegend, weil ein großer Teil dieser am roten Ende ihrer Messungen liegenden Banden der japanischen Forscher übereinstimmen mit einem Teil der violetten Banden von Pringsheim und Rosen* (in Klammern angegeben), die diese als 0-Progression eines neuen Systems angeben, das aus einem etwa 7000 cm^{-1} über dem Grundzustand liegenden Niveau seinen Ursprung nehmen soll. In diesem Falle würde man wohl anzunehmen haben, daß das Schema der Tabelle 3 sich in der Weise fortsetzt, daß die Franck-Condon-Parabel bei den Quanten 7 bis 9 bereits sehr flach ist und daß das ganze System nur noch wenig höher werden wird. Daraus kann man roh schätzen, daß die 0–0-Bande bei etwa 49000 cm^{-1} liegen könnte. Da es sich wohl um den gleichen höheren Zustand handelt wie bei Pringsheim und Rosen, würde dieser Wert mit ihrer Schätzung dafür gut übereinstimmen. Eine Konvergenzgrenze für den angeregten Zustand haben wir wegen der großen Schwankung der Frequenzdifferenzen so berechnet, daß immer vier Werte zusammengefaßt, daraus Mittelwerte gebildet und diese als Funktion der Quantenzahlen aufgetragen wurden. Eine somit recht rohe Schätzung der Dissoziationsarbeit dieses Zustandes ergibt etwa 1,3 Volt, was in der bekannten Weise zu etwa 5,8 Volt für die Energie der Dissoziationsprodukte bei einem Dissoziationsprozeß an der Konvergenzstelle führt. Auf eine Diskussion der Zahlen gehen wir später ein.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß die eingezeichnete Fortsetzung des Schemas der Tabelle 3 reell ist. Da möchten wir zuerst auf

---

* l. c.

Tabelle

n'	$n = 10$	11	12	13	14	15	16	17	18
							42 278	42 091	
							345	161	41 970
							418	229	42 042
							488	294	109
							572	380	179
				43 220	43 031	42 830	640	442	251
				282	—	905	710	511	—
				362	179	988	791	596	395
				446	—	—	864	669	—
				522	330	43 130	—	746	551
				591	405	198	43 000	808	617
				—	470	275	081	—	697
				728	536	350	—	951	775
				800	615	426	234	—	841
		44 288		880	676	492	311	43 113	
		359	44 150	943	762	568	379		
	44 627	423	215	44 028	825	—	—		
	—	500	—	104	901	—	505		
	774	580	379	170	982	778	584		
	—	—	455	251	44 066	852	648		
	908	717	522	327	128	919			
	—	—	602	410	194				
	—	856	671	479					
	—	—	750	547					
	45 185	990	—						
	258	45 064	—						
	343	134	950						
	410	222	45 013						
	472	284							
	555	—							
	620	431							
	690	485							
	⋮								
	14 Glieder								
	⋮								
	46 730 (23) (siehe Tab. 3)								
		201	199	199	193	198	192	193	192

die Übereinstimmung in den Banden dieses Teiles zwischen Kimura-Miyanishi und Pringsheim-Rosen hinweisen. Diese beobachteten ihr Absorptionssystem bei relativ hohen Drucken und bei 500° C, die japanischen Physiker hingegen bei kleineren Drucken und 120° C. Wenn es tatsächlich so ist, daß das von Pringsheim und Rosen gefundene System 7000 cm^{-1} über dem Grundzustände liegt, dann ist es etwas schwierig zu verstehen, wieso Kimura und Miyanishi dieses Niveau

abelle 4.

18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	
										39 815	95
	41 630	41 440	41 251						40 095	910	85
	711	522	333		40 929	40 735	40 550	40 372	184	40 002	75
41 970	782	591	—	41 191	47 002	820	634	441	—	—	75
42 042	—	660	465	272	081	890	710	530	359	—	75
109	911	722	542	358	162	973	799	613	421	262	73
179	991	808	—	416	231	41 057	860	—	—	317	78
251	42 070	888	699	500	299	147	948	776	568	392	70
—	145	—	770	571	382	205	41 030	—			74
395	212	42 021	835	—	—		105	916			75
—	283	099	—	—	—						76
551	—	—	965	792	—						71
617	—	242	—	864	675						75
697	—	—	—	940	750						71
775	580	383	42 191	42 077							74
841	654	459	262								72
	731	537	334								74
		605	—								67
		682	499								76
											76
											76
											68
											76
											69
											70
											—
											73
											77
											79
											62
											83
											65
											62
											65
2	189	190	190	189	191	181	183	183	183	176	

bereits bei 120° C erreichen konnten. Ferner besitzt die Pringsheim-Rosensche Anordnung einige wesentliche Schwierigkeiten, auf die sie selbst nachdrücklich hinweisen. Wir hatten daher einmal versucht, ob eine etwas andere Anordnung, die diese Schwierigkeiten nicht besitzt, möglich sei und waren dabei auf das Schema der Tabelle 4 gekommen. Allerdings sind dabei die bei Pringsheim und Rosen von $n' = 0$ nach $n = 24$ bis $n = 64$ ausgedehnten Banden an dem roten Ende des

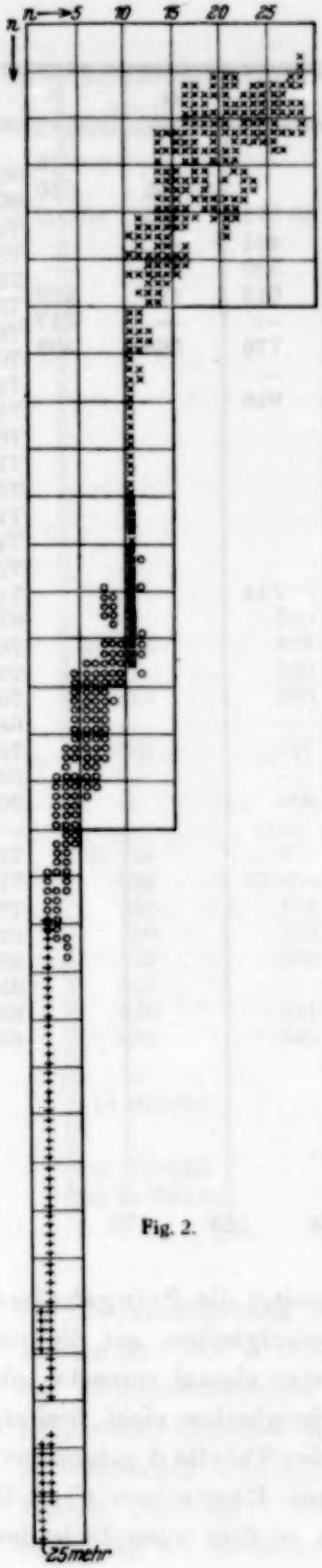


Fig. 2.

Schemas nur in höchst willkürlicher Weise anzufügen. Wir haben sie daher weggelassen und möchten annehmen, daß, wenn diese neue Anordnung sich bewährt, sie einem neuen System angehören*. Es ist nun aber nicht ganz unmöglich, daß diese neue Anordnung gar kein selbständiges System bedeutet. Es fiel uns nämlich auf, daß die Schwingungsfrequenzdifferenzen des unteren und oberen Zustandes sich zwanglos an die des Schemas der Tabelle 3 anfügen lassen, so daß man aus beiden Systemen eine gemeinsame Darstellung gewinnen kann, die in Fig. 2 gegeben ist. Dabei bedeuten die Zeichen × die Banden von Pringsheim und Rosen, die ○ die von Kimura und Miyanishi und die + unsere Messungen. Beim Anblick der Figur wird jedem auffallen, daß zwischen den Schemata 3 und 4 nur eine dünne Brücke besteht, dargestellt durch die 0-Progression der Pringsheim-Rosenschen Banden. Diese Tatsache macht die gegebene Darstellung recht unsicher. Auf alle Fälle ist es außerordentlich wichtig, daß zwischen 120 und 500° C Messungen mit möglichst großer Dispersion gemacht werden und Kimura und Miyanishi kündigen in ihrer Arbeit die Absicht derartiger Untersuchungen an. Nach Fig. 2 würde der wesentliche Teil des Pringsheim-Rosenschen Spektrums ebenfalls vom Normal-

* Nach persönlicher Mitteilung halten die Herren Pringsheim und Rosen diese Einordnung der von ihnen beobachteten Banden für durchaus vereinbar mit ihren Aufnahmen und daher in Anbetracht der dadurch wegfallenden von ihnen selbst angegebenen Schwierigkeiten der älteren Einordnung für wahrscheinlich die richtigere; die lange Serie am langwelligen Ende des Systems wäre dann auch nach Ansicht von Pringsheim und Rosen vermutlich einem anderen Elektronenübergang zuzuschreiben.

zustande ausgehen, und die Frequenzdifferenzen des Grundniveaus stimmen mit den aus der Loomisschen* Formel berechneten mit genügender Annäherung überein. Die 0–0-Bande für Fig. 2 läßt sich roh auf 44 800 cm^{-1} extrapolieren, die Konvergenzgrenze für den angeregten Zustand bei linearer Extrapolation führt auf eine Dissoziationsarbeit von rund 1,9 Volt für dieses Niveau. Das ergibt 5,8 Volt für die Anregungsenergie der Dissoziationsprodukte, also den gleichen Wert wie vorhin. Zu diesen 5,8 Volt ist nun einiges zu bemerken.

Wir hatten eigentlich erwartet, daß die ultraviolette Molekülabsorption zu einer Konvergenzgrenze führen würde, die ein normales und ein im ^4P-Zustande befindliches Jodatom liefern würde, da theoretisch dieser Zustand als nächster über den Grundniveaus zu erwarten ist und Turner** die Jodlinie 1830 Å als Resonanzlinie $^2P - {}^4P$ festgestellt hat. Dazu braucht man aber 6,7 Volt Energie. Es scheint uns ausgeschlossen, daß trotz der teilweise recht rohen Schätzungen eine derartige Fehlergrenze vorliegen könnte. Wir haben darum überlegt, wie die 5,8 Volt sonst zu erklären sein könnten. Die Annahme eines metastabilen P-Zustandes ist die eine Möglichkeit, aber eigentlich wird man solche Zustände höherliegend als den ^4P-Zustand erwarten. Dann bleibt die weitere Annahme, daß der besprochene Dissoziationsprozeß zu zwei entgegengesetzt geladenen Jodionen führen könnte. Eine solche Möglichkeit hat einmal Oldenberg*** diskutiert. Die Anregungsenergie von 5,8 Volt würde sich dann zusammensetzen aus der Ionisierungsspannung des Jodatoms minus der Elektronenaffinität. Leider sind beide Werte nicht genau bekannt, so daß man nur eine Schätzung vornehmen kann. Für die Differenz beider bekommt man ungefähr 5 Volt. In Anbetracht der Unsicherheit dieser Zahl und schließlich auch der unseren kann man nichts für und gegen eine Übereinstimmung sagen. Experimentell bewiesen wäre die Annahme, wenn Joddampf bei Bestrahlung von Licht von rund 1700 Å und kürzer (entsprechend 7,3 Volt) Leitfähigkeit zeigen würde. Doch ist dieser Versuch nicht ganz leicht durchzuführen.

Mit beiden Darstellungsweisen — zwei getrennte Systeme oder ein gemeinsames System — sind die von Mc Lennan**** und Olden-

---

* F. W. Loomis, Phys. Rev. (2) **29**, 112, 1927.
** l. c.
*** O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **18**, 1, 1923.
**** l. c.

berg* mit 1900 Å und die von Wychodil** mit 2537 Å angeregten Resonanzserien vereinbar.

Die benutzten Flußspatfenster wurden aus Mitteln beschafft, die die Helmholtzgesellschaft einem von uns zur Verfügung gestellt hatte. Es sei auch an dieser Stelle bestens dafür gedankt.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität, April 1929.

---

* l. c.

** Wychodil, siehe Pringsheim und Rosen, l. c.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Rostock.)

Gesetzmäßigkeiten im Bandenspektrum des Heliums. Schwingungsquanten von He_2 und He_2^+.

Von **W. Weizel** und **E. Pestel** * in Rostock.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1929.)

Im Bandenspektrum des Heliums werden 12 Banden analysiert. Einige von diesen waren teilweise schon mit geringerer Genauigkeit durch Weizel und Füchtbauer bekannt. Durch das Auffinden einiger weiterer Schwingungsbanden wird die Kenntnis der Schwingungsquanten und ihrer Abhängigkeit vom Elektronenterm verbessert. Mit wachsender Hauptquantenzahl verlaufen alle Schwingungsquanten zu einem gemeinsamen Grenzwert, dem Schwingungsquant von He_2^+. Die Schwingung drängt bei Helium die Entkopplung des Elektronenbahndrehimpulses zurück. Dies ist vielleicht eine allgemeine Gesetzmäßigkeit. Die Untersuchung der Rotationsstruktur zeigt, daß bei den $p \equiv (1s\sigma)^2 . p\sigma p\pi\, \Pi$-Termen die Entkopplung im Triplettsystem stärker ausgeprägt ist als im Singulettsystem, während bei den $\binom{x}{y} \equiv (1s\sigma)^2 . p\sigma d\pi\, \Pi$- und den $z \equiv (1s\sigma)^2 . p\sigma d\sigma\, \Sigma$-Termen dies umgekehrt ist.

Ein Teil der vorliegenden Arbeit ist eine Nachprüfung und Verbesserung der Arbeit über die Kernschwingung von Weizel und Füchtbauer **. Die im Ultraviolett liegenden Banden $2\,^3s^1 - 5\,^3p^1$, $2\,^3s^1 - 6\,^3p^1$ und $2\,^3s^1 - 7\,^3p^1$ wurden mit einem schon früher beschriebenen Spektrographen *** mit größerer Dispersion neu aufgenommen und ausgemessen. Es ergab sich vor allem eine Verschiebung der Q-Zweige gegen früher. Ferner wurden im Ultraviolett die bisher nur teilweise identifizierten Banden $2\,^3s^1 - 5\,^3p^0$ und die beiden von Curtis **** gefundenen Singulettbanden $2\,^1s^0 - 5\,^1p^0$ und $2\,^1s^0 - 6\,^1p^0$ verbessert und eine $1 \rightarrow 0$-Bande $2^3s^0 - 4^3p^1$ neu aufgefunden. Im sichtbaren Spektralgebiet konnten die neuen Banden $2\,^1p^1 - 3\,^1\binom{x}{y}^1$, $2\,^3p^1 - 4\,^3x^1$ und $2\,^3p^0 - 4\,^3y^0$, ferner $2\,^1p^1 - 3\,^1d^1$ identifiziert werden. Eine Bande $2\,^1p^0 - 5\,^1z^0$ wird vermutet. Durch die drei neu aufgefundenen $p - \binom{x}{y}$-Banden wird die bisher noch dürftige Kenntnis der $\binom{x}{y}$-Niveaus erweitert. Besonderes

* Siehe auch E. Pestel, Diss. Rostock 1929.
** W. Weizel und Chr. Füchtbauer, ZS. f. Phys. **44**, 431, 1927.
*** W. Weizel, ebenda **54**, 321, 1929.
**** W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. (A) **103**, 315, 1923.

Gewicht gewinnen diese neuen Niveaus, da durch sie die behauptete* Zugehörigkeit von x und y zum gleichen Elektronenterm eine weitere Stütze erhält und die Zusammengehörigkeit dieser beiden Terme der Angelpunkt der Termordnung des Heliummoleküls ist. In den folgenden Tabellen sind die aufgefundenen Banden angeführt.

Diskussion der Banden.

Bande bei $\lambda = 337\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^3s^1 - 5\,{}^3p^1 \equiv 2(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 2s\sigma\, {}^3\Sigma^1 - 5(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 5p\pi\, {}^3\Pi^1$. Die Linien R_5, R_{13} und R_{15} fallen dicht neben die Linien P_3 und Q_9 der $0 \to 0$-Bande bei $\lambda = 335\,\mathrm{m}\mu$, $2\,{}^3s^0 - 5\,{}^3p^0$. Die vorliegende Bande ordnet sich als zugehöriger Übergang $1 \to 1$ ein. (Ein Teil der Linien wurde schon von Weizel und Füchtbauer mit geringerer Genauigkeit angegeben. Ebenso bei den drei folgenden Banden.)

Bande bei $\lambda = 322\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^3s^1 - 6\,{}^3p^1 \equiv 2(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 2s\sigma\, {}^3\Sigma^1 - 6(1s\sigma) . p\sigma\, 6p\pi\, {}^3\Pi^1$. Die Linien R_3, R_5 und R_9 fallen dicht neben die Linien P_3 und Q_{11} der $0 \to 0$-Bande bei $\lambda = 320\,\mathrm{m}\mu$ $2\,{}^3s^0 - 6\,{}^3p^0$, zu der die vorliegende Bande der Übergang $1 \to 1$ ist.

Bande bei $\lambda = 313\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^3s^1 - 7\,{}^3p^1 \equiv 2(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 2s\sigma\, {}^3\Sigma^1 - 7(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 7p\pi\, {}^3\Pi^1$. Diese Bande ist der zur $0 \to 0$-Bande bei $312\,\mathrm{m}\mu$ gehörige Schwingungsübergang $1 \to 1$.

Bande bei $\lambda = 356\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^3s^1 - 5\,{}^3p^0 \equiv 2(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 2s\sigma\, {}^3\Sigma^1 - 5(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 5p\pi\, {}^3\Pi^0$. Die Bande ist der zur $0 \to 0$-Bande bei $\lambda = 335\,\mathrm{m}\mu$ gehörige Übergang $0 \to 1$. Die Linien Q_5 zeigen die Störung, die für das Niveau $5\,{}^3p^0$ ($j = 5$) bereits bekannt ist. Die Linien der Bande lassen sich durch Kombinationsbeziehungen mit den Banden bei $\lambda = 335\,\mathrm{m}\mu$, $\lambda = 465\,\mathrm{m}\mu$ und $\lambda = 505\,\mathrm{m}\mu$ berechnen. Hierdurch ist die Richtigkeit der Einordnung gesichert.

Bande bei $\lambda = 347\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^3s^0 - 4\,{}^3p^1 \equiv 2(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 2s\sigma\, {}^3\Sigma^0 - 4(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 4p\pi\, {}^3\Pi^1$. Diese Bande ist ebenfalls durch Kombinationsbeziehungen aus den Banden bei $\lambda = 392\,\mathrm{m}\mu$, $\lambda = 369\,\mathrm{m}\mu$ und $\lambda = 368\,\mathrm{m}\mu$ genau berechenbar. Soweit die Linien nicht mit Linien der Bande $2\,{}^1s^0 - 6\,{}^1p^0$ zusammenfallen, was bei den höheren Q-Zweiglinien und den beiden ersten R-Zweiglinien der Fall ist, konnte sie aufgefunden werden. Auch einige Nickellinien, die von den Elektroden herrühren, stören.

---

* W. Weizel, ZS. f. Phys. **52**, 175, 1928.

Tabellen der Banden.

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
Bande bei $\lambda = 337$ mμ. $2\,{}^3s^1 - 5\,{}^3p^1 \equiv 2(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 2s\sigma\, {}^3\Sigma^1 - 5(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 5p\pi\, {}^3\Pi^1$.									
1	—	—	—	3	3367,67	29 685,61	3	3364,71	29 711,78
3	4 *u*	3372,95	29 639,14	4	68,16	681,31	2	62,41	732,07
5	6 *u* *	77,40	600,10	5 *	68,97	674,18	6 *u* *	61,19	742,86
7	4	82,50	555,47	5	70,39	661,68	5 **	60,07	752,78
9	4	88,15	506,27	4	72,38	644,16	3	59,69	756,14
11	3	94,33	452,45	5	74,30	627,29	5 **	60,07	752,78
13	4	3401,18	393,18	4	76,83	605,08	—	—	—
15	4	08,11	333,41	3	79,72	579,78	—	—	—
17	3 *d*	15,42	270,60		—	—	—	—	—
Bande bei $\lambda = 322$ mμ. $2\,{}^3s^1 - 6\,{}^3p^1 \equiv 2(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 2s\sigma\, {}^3\Sigma^1 - 6(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 6p\pi\, {}^3\Pi^1$.									
1	—	—	—	6	3216,82	31 077,69	4 *u*	3214,08	31 104,13
3	1	3221,89	31 028,80	4	17,36	072,47	7 *u* *	12,72	117,29
5	3	26,25	30 986,79	6 *u*	18,17	064,63	4 *u* **	11,59	128,31
7	6 *u*	31,19	939,43	6	19,42	052,55	1	11,22	131,87
9	5	36,92	884,68	8 *u* *	21,17	035,68	4 *u* **	11,59	128,31
11	6 *u* *	43,06	826,20	5	23,06	017,44	—	—	—
13	1	49,95	760,87	3	25,42	30 994,85	—	—	—
Bande bei $\lambda = 313$ mμ. $2\,{}^3s^1 - 7\,{}^3p^1 \equiv 2(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 2s\sigma\, {}^3\Sigma^1 - 7(1s\sigma)^2 . p\sigma . 7p\pi\, {}^3\Pi^1$.									
1	—	—	—	1	3132,54	31 913,78	2	3130,17	31 937,87
3	—	—	—	2	33,07	908,32	6 *u* *	28,60	953,91
5	1	3141,80	31 819,71	6 *u* *	34,06	898,27	3 **	28,28	957,19
7	0	46,95	767,61	4	35,02	888,54	3 **	28,28	957,19
9	0	42,77	709,85	5	36,55	872,92	—	—	—
11	—	—	—	4	38,43	853,86	1 ***	29,85	941,19
13	—	—	—	3	40,64	831,41	—	—	—
Bande bei $\lambda = 356$ mμ. $2\,{}^3s^1 - 5\,{}^3p^0 \equiv 2(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 2.s\sigma\, {}^3\Sigma^1 - 5(1s\sigma)^2 . p\sigma . 5p\pi\, {}^3\Pi^0$.									
1	—	—	—	verdeckt durch He 3563 Å			4	3560,22	28 080,19
3	5	3569,61	28 006,29	2	3563,97	28 050,62	3	57,33	102,99
5	3	74,10	27 971,12	2	64,75	044,45	verdeckt durch He 3554		
				2	64,35	047,60			
7	4	79,15	931,69	3	65,25	040,47	2	53,09	136,48
9	3	84,53	889,74	6 *	66,35	032,01	3	51,56	148,65
11	5	90,25	845,27	3	67,50	022,89	1	50,43	157,56
13	5	96,25	798,85	2	68,83	012,45	1 **	49,62	164,01
15	3 *u*	3602,31	752,11	2	70,40	000,09	2	49,22	167,22
17	5 *u* *	08,91	701,32	—	—	—	1 **	49,62	164,01
19	0	15,70	649,32	—	—	—	—	—	—

* Die Linie fällt mit einer anderen zusammen.

** Die beiden Linien fallen zusammen.

*** Unsicher.

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
Bande bei $\lambda = 347$ mμ.									
$2\,{}^3s^0 - 4\,{}^3p^1 \equiv 2\,(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 2s\sigma\, {}^3\Sigma^0 - 4\,(1s\sigma)^2\, p\sigma\, 4p\pi\, {}^3\Pi^1$.									
1	—	—	—	3	3467,71	28 829,28	—	verdeckt	—
3	—	verdeckt	—	6 u *	68,38	823,65	—	verdeckt	—
5	—	—	—	4	70,00	810,25	1	4361,04	28 884,85
7	2	3484,72	28 688,53	2	72,14	792,49	1	60,22	891,66
9	2	91,10	636,13	Die folgenden Linien dieses Zweiges fallen mit den Linien des Q-Zweiges der Bande $2s - 6p$ zusammen			1	60,50	889,32
11	—	verdeckt	—				—	verdeckt	—
13	3	3506,50	510,33				1	63,26	866,28
Bande bei $\lambda = 363$ mμ.									
$2\,{}^1s^0 - 5\,{}^1p^0 \equiv 2\,(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 2s\sigma\, {}^1\Sigma^0 - 5\,(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 5p\pi\, {}^1\Pi^0$.									
1	—	—	—	verdeckt durch He 3634 Å			3	3630,82	27 534,17
3	6**	3640,89	27 457,99	3	3635,15	27 501,36	4	28,15	554,45
5	4	46,38	416,62	4	36,50	491,18	4	26,28	568,67
7	4	52,54	370,42	5	38,36	477,12	3	25,26	576,43
9	4	59,45	318,79	6**	40,89	457,99	3	24,91	579,03
11	2 u	67,11	261,71	4	43,96	434,91	3	25,40	575,33
13	2	75,36	200,48	4	47,54	407,95	2	26,63	566,01
15	—	verdeckt		3	51,28	379,88	2	28,61	550,96
17	—	—	—	3	56,27	432,47	1	31,36	530,08
Bande bei $\lambda = 346$ mμ.									
$2\,{}^1s^0 - 6\,{}^1p^0 \equiv 2\,(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 2s\sigma\, {}^1\Sigma^0 - 6\,(1s\sigma)^2 . p\sigma . 6p\pi\, {}^1\Pi^0$.									
1	—	—	—	4 u *	3462,21	28 875,07	2 u	3459,18	28 900,37
3	6 u *	3468,38	28 823,65	3	63,08	867,82	3	56,98	918,68
5	3	73,51	781,14	5	64,33	857,48	2	55,51	931,04
7	3	79,36	732,72	5	66,05	843,06	4 **	54,93	935,84
9	4	85,97	678,27	6 u	68,38	823,65	4 **	54,93	935,84
11	3	93,34	617,75	4	71,14	800,73	1	55,76	928,96
13	2	3501,16	553,79	4	74,53	772,67	1	57,26	916,40
15	1	09,68	484,52	4	78,31	741,43	—	—	—
17		—	—	4	82,36	707,98	—	—	—
Bande bei $\lambda = 629$ mμ.									
$2\,{}^1p^1 - 3\,{}^1\binom{x}{y}^1 \equiv 2\,(1s\sigma)^2 . p\sigma . 2p\pi\, {}^1\Pi^1 - 3\,(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 3d\pi\, {}^1\Pi^1$.									
1	—	—	—	—	nicht beobachtet		—	—	—
2	3 u	6298,66	15 872,00	—			6 *	6262,30	15 964,15
3	—	—	—	—			2	69,99	15 944,58
4	3	6300,93	866,30	—			3	42,68	16 014,33
5	4	19,49	819,69	—			3	65,05	15 957,14
6	3	03,75	859,19	—			1	24,29	16 061,65
7	1	37,73	774,16	—			3	62,11	15 964,64
8	2	06,77	851,60	—			6 *	07,45	16 105,22
9	3	56.94	726,51	—			3	60,94	15 967,63
10	1	11,07	840,79	—			—	—	—
11	1	77,68	675,34	—			3	61,31	15 966,69
13	—	verdeckt		—			4	63,19	15 961,90

* Die Linie fällt mit einer anderen zusammen.

** Die beiden Linien fallen zusammen.

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
Bande bei $\lambda = 446$ mμ. $2\,{}^3p^1 - 4\,{}^3x^1 \equiv 2\,(1s\sigma)^2 . p\sigma\,2p\pi\,{}^3\Pi^1 - 4\,(1s\sigma)^2\,p\sigma\,4d\pi\,{}^3\Pi^1$.									
1	—	—	—	—			4	4453,74	22 446,77
3	2	4468,10	22 374,60	—			6	51,29	459,12
5	3	76,72	331,56	—			5	49,99	465,69
7	4	86,69	281,92	—	nicht		4	49,77	466,77
9	10*	97,53	228,21	—	beobachtet		5	49,51	468,05
11	6	4508,37	174,77	—			7*	50,40	463,61
13	5	20,21	116,69	—			6	51,75	456,79
15	5*	32,57	056,39	—			3***	53,92	445,85
Bande bei $\lambda = 443$ mμ. $2\,{}^3p^0 - 4\,{}^3\binom{x}{y}^0 \equiv 2\,(1s\sigma)^2 . p\sigma\,2p\pi\,{}^3\Pi^0 - 4\,(1s\sigma)^2\,p\sigma\,4d\pi\,{}^3\Pi^0$.									
1	—	—	—	5	4434,97	22 541,74	7 u	4434,22	22 545,60
2	7	4440,71	22 512,62	—	—	—	7	22,70	604,35
3	8	48,68	472,28	3	31,35	560,18	10 d **	31,80	557,86
4	6	42,80	502,05	5	43,12	500,39	6	13,95	649,11
5	7 u	57,91	425,74	3	28,47	574,85	10 **	30,94	562,27
6	8	45,36	489,07	6	47,98	475,80	8	05,08	694,70
7	6	68,44	372,92	6	25,27	591,14	10 **	30,94	562,27
8	5	47,84	476,51	5	53,54	447,75	7	4399,06	725,74
9	6	79,95	315,41	6	24,94	592,86	10 d **	4431,80	557,86
10	4	52,82	451,41	7	59,80	416,24	7	4394,26	750,58
11	5	92,15	254,83	6	25,78	588,54	6	4433,22	550,66
12	4	4459,34	418,55	5	66,61	382,10	5	4390,40	770,59
13	4	4504,86	192,07	7	27,45	580,04	6	35,22	540,51
14	5	4465,76	386,33	6*	73,94	345,39	2****	87,26	786,91
15	6	4517,95	127,76	6****	29,69	568,61	5	37,74	527,67
16	2****	73,09	349,68	—	—	—	—	—	—
17	5	31,50	061,58	—	—	—	—	—	—
Bande bei $\lambda = 613$ mμ. $2\,{}^1p^1 - 3\,{}^1d^1 \equiv 2\,(1s\sigma)^2 . p\sigma\,2p\pi\,{}^1\Pi^1 - 3\,(1s\sigma)^2 . p\sigma\,3d\delta\,{}^1\Delta^1$.									
1	—	—	—	—	—	—	2	6120,88	16 332,99
2	—	—	—	6 u **	6131,53	16 304,63	2	15,91	346,28
3	2 u	6147,65	16 261,87	6 u **	31,53	304,63	6*	09,08	364,54
4	4	52,48	249,14	5	30,30	307,90	2	03,16	380,43
5	2	56,78	237,76	5	29,33	310,57	8*	6096,17	399,11
6	6*	61,33	225,80	3	27,49	315,38	4*	90,48	414,52
7	4	64,69	216,94	3	26,83	317,16	0	82,83	435,17
8	5	69,46	204,41	3	24,99	322,05	3*	75,74	454,36
9	6*	72,27	197,02	1	22,26	329,33	—	—	—
10	2	74,94	190,01	2	21,56	331,18	—	—	—

* Die Linie fällt mit einer anderen zusammen.

** Die beiden Linien fallen zusammen.

*** Unsicher.

**** Die Linien R_{14} und Q_{15} stammen aus einer privaten Mitteilung von Curtis und sind der Vollständigkeit halber hier mit angeführt. Mit ihrer Hilfe konnte die zugehörige Linie P_{16} festgestellt werden.

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
	Bande bei $\lambda = 418\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^1p^0 - 5\,{}^1z^0 \equiv 2(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 2p\pi\, {}^1\Pi^0 - 5(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 5d\sigma\, {}^1\Sigma^0$.								
1	—	nicht beobachtet		—	—	—	—	—	—
2	—			—	—	—	4	4174,22	23 949,84
3	—			3	4181,69	23 907,03	—	—	—
4	—			—	—	—	6	79,26	920,96
5	—			5	92,02	848,17	—	—	—
6	—			—	—	—	6	85,22	886,88
7	—			3	4203,05	785,60	—	—	—
8	—			—	—	—	5	91,38	851,70
10	—			—	—	—	5 u	97,70	815,86
12	—			—	—	—	3 u	4204,25	778,78
14	—			—	—	—	3 u	10,90	741,21

Bande bei $\lambda = 363\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^1s^0 - 5\,{}^1p^0 \equiv 2(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 2s\sigma\, {}^1\Sigma^0 - 5(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 5p\pi\, {}^1\Pi^0$. Diese und die folgende Bande wurde schon von Curtis und Curtis und Long* mitgeteilt. Da die Zahl der gefundenen Linien aber erheblich vermehrt werden konnte, wodurch man einige höhere Rotationsterme des Niveaus $5\,{}^1p^0$ erhält, wurde sie noch einmal aufgenommen.

Bande bei $\lambda = 346\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^1s^0 - 6\,{}^1p^0 \equiv 2(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 2s\sigma\, {}^1\Sigma^0 - 6(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 6p\pi\, {}^1\Pi^0$. Aus der nunmehr vervollständigten Bande lassen sich die Rotationsniveaus von $6\,{}^1p^0$ bis zum 14. Niveau ermitteln.

Bande bei $\lambda = 613\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^1p^1 - 3\,{}^1d^1 \equiv 2(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 2p\pi\, {}^1\Pi^1 - 3(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 3d\delta\, {}^1\Delta^1$. Diese Bande ist der Schwingungsübergang $1 \to 1$ zur $0 \to 0$-Bande bei $\lambda = 611\,\mathrm{m}\mu$, nämlich $2\,{}^1p^1 - 3\,{}^1d^1$ im Singulettsystem. Da eine Reihe von Linien des R-Zweiges auf Linien der Hauptbande fallen, kann man die Einordnung der höheren Linien nicht als unbedingt gesichert ansehen. Immerhin muß die Bande $2\,{}^1p^1 - 3\,{}^1d^1$ an dieser Stelle zu finden sein, und es erscheint kaum möglich, die Linien in anderer Weise zu einer Bande zu ordnen. Erschwert wird das Auffinden der Bande dadurch, daß weder Anfangs- noch Endniveau bisher bekannt war.

Bande bei $\lambda = 629\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^1p^1 - 3\,{}^1\binom{x}{y}^1 \equiv 2(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 2q\pi\, {}^1\Pi^1 - 3(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 3d\pi\, {}^1\Pi^1$. Diese Bande besitzt das gleiche Endniveau wie die vorige, nämlich $2\,{}^1p^1$. Daß die Termdifferenzen dieses Niveaus,

* W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. (A) **103**, 315, 1923; W. E. Curtis und R. G. Long, ebenda **108**, 513, 1925.

aus beiden Banden berechnet, einigermaßen gleiche Werte geben, ist eine Stütze für die Richtigkeit der Einordnung beider Banden. Die Bande gehört dem Singulettsystem an und ist der Übergang $1 \to 1$ zu den Singulett-$0 \to 0$-Banden $2p - 3x$ und $2p - 3y$ bei $\lambda = 624\,\mathrm{m}\mu$ bzw. $\lambda = 625\,\mathrm{m}\mu$. Daß das Anfangsniveau ein $\binom{x}{y}$-Niveau sein muß, ergibt sich aus dem starken Auseinanderlaufen der geraden und ungeraden Rotationsterme.

Bande bei $\lambda = 446\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^3p^1 - 4\,{}^3x^1 \equiv 2\,(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 2p\pi\, {}^3\Pi^1 - 4\,(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 4d\pi\, {}^3\Pi^1$. Diese Bande ist der Übergang $1 \to 1$ zur $0 \to 0$-Bande bei $\lambda = 443\,\mathrm{m}\mu$, $2\,{}^3p^0 - 4\,{}^3x^0$. Es konnten nur die Linien, die vom x-Niveau, d. h. vom geraden Anfangsrotationsniveau ausgehen, identifiziert werden. Die zugehörige y-Bande $2\,{}^3p^1 - 4\,{}^3y^1$ aus dem an dieser Stelle befindlichen Liniengewirr zu ermitteln, ist vorläufig noch nicht mit Sicherheit gelungen.

Bande bei $\lambda = 443\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^3p^0 - 4\,{}^3\binom{x}{y}^0 \equiv 2\,(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 2p\pi\, {}^3\Pi^0 - 4\,(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 4d\pi\, {}^3\Pi^0$. Von dieser Bande, $2\,{}^3p^0 - 4\,{}^3\binom{x}{y}^0$, wurden die Linien, die zu $2\,{}^3p^0 - 4\,{}^3x^0$ gehören, d. h. die ungeraden P und R und die geraden Q-Linien schon von Weizel* angegeben. Durch das Auffinden des y-Niveaus ist eine Untersuchung der Rotationsstruktur der $4\,{}^3\binom{x}{y}^0 \equiv 4\,(1s\sigma) . p\sigma\, 4d\pi\, {}^3\Pi^0$ und dessen Vergleich mit dem $3\,{}^3\binom{x}{y}^0$-Niveau möglich. Hierdurch wird die Zusammengehörigkeit von x und y weiterhin erhärtet.

Bande bei $\lambda = 418\,\mathrm{m}\mu$. $2\,{}^1p^0 - 5\,{}^1z^0 \equiv 2\,(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 2p\pi\, {}^1\Pi^0 - 5\,(1s\sigma)^2 . p\sigma\, 5d\sigma\, {}^1\Sigma^0$. Die Einordnung dieser Bande kann nur als Versuch betrachtet werden, da nur drei Kombinationsdifferenzen zur Verfügung stehen. Immerhin ordnen sich die Termwerte des Anfangsniveaus $5\,{}^1z^0$ in das Schema der z-Termwerte ohne Widerspruch ein. Auch für die Hauptquantenzahl von $5\,{}^1z$ ergibt sich ein wahrscheinlicher Wert von etwa 4,9.

Die Rotationsstruktur der p-Terme.

Da die Rotationsterme des Heliums sich in vielen Fällen (x, y, z) nur durch eine Formel darstellen lassen, die eine unbekannte Funktion

* W. Weizel, ZS. f. Phys. **52**, 175, 1928.

von j, nämlich $\varrho(j)$ enthält, wird sich im folgenden die mathematische Behandlung nur auf die p-Terme erstrecken. Rotationsterme, die keine Entkopplung des Elektronenbahndrehimpulses aufweisen, bilden eine Folge, deren Differenzen wesentlich eine arithmetische Reihe sind. Wegen der Kopplung zwischen Rotation und Schwingung bleiben die Differenzen mit wachsendem j etwas gegenüber der arithmetischen Reihe zurück. Hat man, wie bei Π- und Δ-Termen, zwei Rotationstermfolgen, so ist ohne Entkopplung deren Verschiedenheit an den Termdifferenzen nicht merklich, d. h. es findet keine Aufspaltung statt. Durch die Entkopplung wird eine Aufspaltung bewirkt, die Termwerte der einen Folge erhöhen sich etwas, während die der anderen sich stark erniedrigen. Da wegen der Symmetrie des Moleküls die Terme der beiden Folgen abwechselnd ausfallen, werden die Differenzen $T(j+1) - T(j)$ abwechselnd zu groß bzw. zu klein.

In den Tabellen 1 und 2 wird dies Verhalten bei den p-Termen des Triplett- und Singulettsystems gezeigt.

Die Differenzen T (ungerade) $- T$ (gerade) sind zu groß, die Differenzen T (gerade) $- T$ (ungerade) zu klein. Erstere (in der Tabelle mit gerader Laufzahl) überholen die darauffolgenden letzteren im Triplettsystem für $2\,{}^3p$ bei $j = 15$, für $3\,{}^3p$ bei $j = 9$, für $4\,{}^3p$ bei $j = 6$, für $5\,{}^3p$ bei $j = 5$, für $6\,{}^3p$ bei $j = 3$, für $7\,{}^3p$ bei $j = 2$, für die höheren Zustände bei $j = 2$ schon ganz erheblich. Im Singulettsystem ist bei $2\,{}^1p$ das Überholen nicht beobachtbar und findet für $3\,{}^1p$ bei $j = 11$, für $4\,{}^1p$ bei $j = 8$, für $5\,{}^1p$ bei $j = 6$ und für $6\,{}^1p$ bei $j = 4$ statt. Das Überholen findet beim Singulettsystem später statt, die Entkopplung der p-Terme ist also beim Singulettsystem weniger ausgeprägt als beim Triplettsystem.

Da die Entkopplung bei den p-Termen noch gering ist, sind diese für eine mathematische Behandlung faßbar. Der Term $T(j)$ soll durch folgende Formel* dargestellt werden:

$$T(j) = B\left(\sqrt{j(j+1) - i^2} - \varrho\right)^2 - \beta\left(\sqrt{j(j+1) - i^2} - \varrho\right)^4.$$

Für kleine j ist ϱ proportional dem Drehimpuls der Rotation $m = \left(\sqrt{j(j+1) - i^2} - \varrho\right)$, oder für kleine ϱ $m = \sqrt{j(j+1) - i^2}$. Wir setzen also: $\varrho = \alpha\sqrt{j(j+1) - i^2}$. Die Konstante β muß den Wert $\frac{4B^3}{\nu_0^2}$ haben**.

* W. Weizel, ZS. f. Phys. **52**, 175, 1928.

** A. Kratzer, Ann. d. Phys. (4) **71**, 72, 1293.

Tabelle 1. Schwingungslose Triplett-p-Terme.

$T(j+1) - T(j)$.

j	$2\,^3p$	$3\,^3p$	$4\,^3p$	$5\,^3p$	$6\,^3p$	$7\,^3p$	$8\,^3p$	$9\,^3p$	$10\,^3p$
1	29,01	28,36	27,55	26,86	25,57	24,28	22,48	21,07	19,72
2	43,95	43,41	43,63	43,11	45,11	46,87	48,02	49,80	51,52
3	57,85	55,64	53,72	52,86	47,72	43,49	39,42	35,18	34,49
4	73,79	72,89	74.21		80,01	84,32	88,80	92,74	92,92
5	86,19	82,81	77,68		65,78	58,75	51,03	53,50	
6	103,15	102,74	106,42	108,31	117,39	125,11	132,44	138,30	
7	114,37	108,57	102,42	96,76	81,81	71,31	61,50		
8	132,44	132,74		142,81	157,36	166,79	177,46		
9	141,98	133,63		116,03	95,24	82,58			
10	161,42	162,81	170,90	178,03	199,27	211,19			
11	168,41	157,74	174,10	134,57	105,82	92,78			
12	189,99	192,87	204,23	213,07	239,79	254,70			
13	194,76	180,62	163,16	151,86	116,52	104,12			
14	218,11	222,86	237,84	248,58	283,01				
15	219,77	202,55	181,61	166,44	125,49				
16	245,68	252,25	271,66	285,94					
17	243,75	223,45		176,81					
18	272,71	281,69							
19	267,23	243,02							
20	299,07								
21	289,62								

Die Lücken rühren von gestörten Termen her.

Tabelle 2. Schwingungslose Singulett-p-Terme.

$T(j+1) - T(j)$.

j	$2\,^1p$	$3\,^1p$	$4\,^1p$	$5\,^1p$	$6\,^1p$
1	28,56	28,27	27,78		25,30
2	43,05	43,40	43,37	43,37	44,17
3	57,86	56,02	54,98	53,09	50,86
4	73,34	72,49	73,06	74,56	76,35
5	86,33	83,32	81,06	72,49	73,56
6	102,20	101,52	103,23	106,70	110,34
7	114,42	109,97	106,05	99,89	92,78
8	131,16	130,83	133,77	139,20	145,38
9	141,75	135,96	130,20	121,04	112,19
10	159,95	159,79	164,56	173,20	182,98
11	168,74	161,03	153,50	140,42	128,33
12	188,04	188,98	195,62	207,47	218,88
13	195,10	185,30	176,27	158,16	143,73
14	215,77	218,58	226,74		256,91
15	224,37	208,53		171,08	
16	242,76	245,30		280,15	
17		230,87		187,61	
18	269,17	272,78			
19		252,24			
20	294,63				

Durch einfache Umrechnung erhält man für die Termdifferenzen $D(j) = T(j+2) - T(j)$ folgende Formel:

$$D(j) = B(1-\alpha)^2(4j+6)\left[1 - \frac{8B^2}{\nu_0^2}(j^2+3j+3-i^2)(1-\alpha)^2\right].$$

Dabei ist B von der Größenordnung 7, ν_0 von der Größenordnung 1600, während j bis zu 20 geht. Die eckige Klammer unterscheidet sich also von 1 um höchstens $^1/_{13}$. Wir können also bei der Berechnung des Korrektionsgliedes einen vorläufigen Wert für B verwenden. Da die in Frage kommenden Werte von α klein sind, können wir im Korrektionsglied α gegen 1 vernachlässigen und erhalten die gekürzte Formel

$$B' = B(1-\alpha)^2 = \frac{D(j)}{(4j+6)\left[1 - \frac{8B^2}{\nu_0^2}(j^2+3j+3-i^2)\right]}.$$

Wenn der Ansatz für ϱ richtig war, muß man aus allen Werten $D(j)$ einer Folge denselben Wert für B' berechnen. Dagegen für die zwei verschiedenen Termfolgen der p-Terme zwei Werte, nämlich:

$$B' = B(1-\alpha')^2 \quad \text{und} \quad B'' = B(1+\alpha'')^2,$$

B' für gerade, B'' für ungerade j.

Ein Versagen des Ansatzes für ϱ macht sich dadurch bemerkbar, daß die Werte B' und B'' inkonstant werden.

Tabelle 3. Berechnete Werte B' und B'' der p-Terme.

j	$2p$	$3p$	$4p$	$5p$	$6p$	$7p$	$8p$	$9p$
1	7,30	7,18	7,12	7,01	7,07	7,12	7,06	7,09
2	7,28	7,09	6,97	6,87	6,64	6,46	6,25	6,08
3	7,33	7,16	7,13		7,12	7,12	7,14	7,12
4	7,30	7,10	6,93	6,86	6,66	6,48	6,38	6,22
5	7,33	7,18	7,13		7,09	7,11	7,10	7,03
6	7,31	7,10	7,02	6,86	6,69	6,60	6,51	
7	7,34	7,17		7,12	7,10	7,07	7,10	
8	7,32	7,11	6,98	6,90	6,73	6,65		
9	7,34	7,18		7,11	7,12	7,10		
10	7,31	7,11	6,98	6,93	6,76	6,73		
11	7,34	7,18	7,13	7,11	7,07	7,10		
12	7,32	7,11	6,99	6,94	6,77	6,82		
13	7,34	7,18	7,14	7,12	7,10			
14	7,32	7,12	7,00	6,93	6,82			
15	7,35	7,18	7,14	7,13				
16	7,33	7,12		6,92				
17	7,35	7,19						
18	7,33	7,13						
19	7,36							
20	7,34							

Die Lücken rühren von gestörten Termen her.

Die Tabelle 3 zeigt die Werte B' (gerade j) und B'' (ungerade j) für die Triplett-p-Terme. In den Fig. 1, 2 und 3 sind diese graphisch dargestellt. Die Werte sind für $2p$, $3p$ und $4p$ in erster Näherung konstant, doch haben B' und B'' einen verschiedenen Wert. Die Terme $5p$ sind in die Kurven überhaupt nicht aufgenommen, da diese Bande mehrere Störungen zeigt und die Daten ungenauer sind als die der anderen Banden. Bei $6p$, $7p$, $8p$, $9p$ liegen gute $D(j)$-Werte für gerade j vor, da diese aus den P- und R-Zweigen bestimmt sind. Bei P- und R-Zweigen kann die Richtigkeit der Deutung durch die Kombinationsbeziehung $R(j) - P(j+2) = 2s(j+2) - 2s(j)$ geprüft werden. Für ungerade j sind die $D(j)$ aus den Q-Zweigen berechnet, die nicht durch

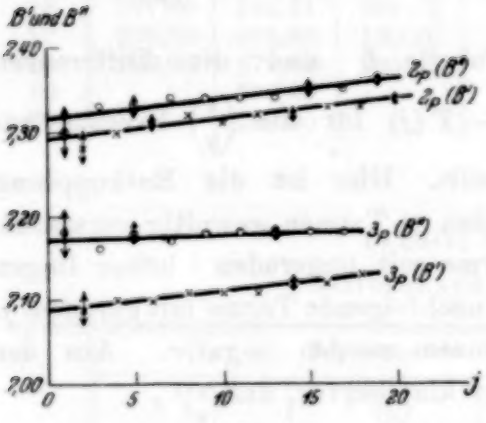


Fig. 1.

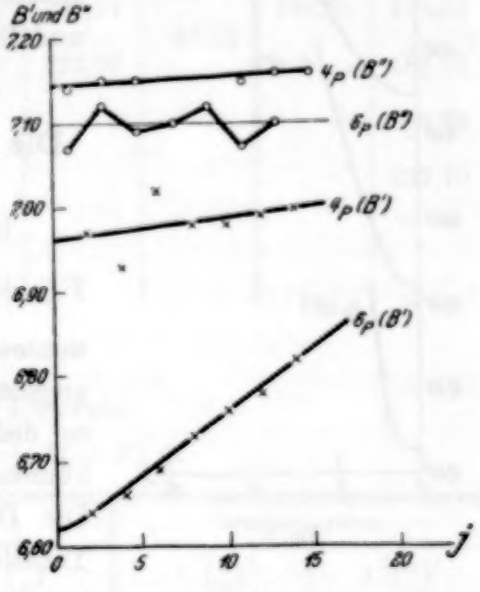


Fig. 2.

Kombinationsbeziehungen gesichert sind. Für die ungeraden Rotationsterme von $6p$, $7p$, $8p$ und $9p$ ergeben sich B''-Werte, die um 7,10 liegen. Da diese Werte etwas schwanken und wie gesagt vielleicht ein wenig ungenau sind, lassen sich hierfür keine Kurven zeichnen. Für gerade j sind die Werte B' durchaus nicht mehr konstant, sondern steigen gesetzmäßig mit j an. Mindestens von $6p$ an ist also die Voraussetzung der Proportionalität von ϱ und m für gerade j nicht mehr erfüllt.

α'' ist positiv, α' ist negativ. Doch ist $|\alpha''|$ weit kleiner als $|\alpha'|$. Bei völliger Entkoppelung wird für gerade j $\varrho = +1$, während für ungerade j ϱ wieder 0 wird. Für ungerade j durchläuft also ϱ ein Minimum, ohne sich weit von 0 zu entfernen.

Die Tabelle 4 zeigt die Differenzen $T(j+1) - T(j)$ für die p-Terme im ersten Schwingungszustand. Es scheint, daß die Schwingung die Entkopplung der p-Terme etwas zurückdrängt (vgl. Tabellen 1 und 2), ein Ergebnis, welches sich im folgenden bei anderen Heliumtermen wiederfindet. Es ist zu vermuten, daß es sich hierbei um eine allgemeine Gesetzmäßigkeit handelt.

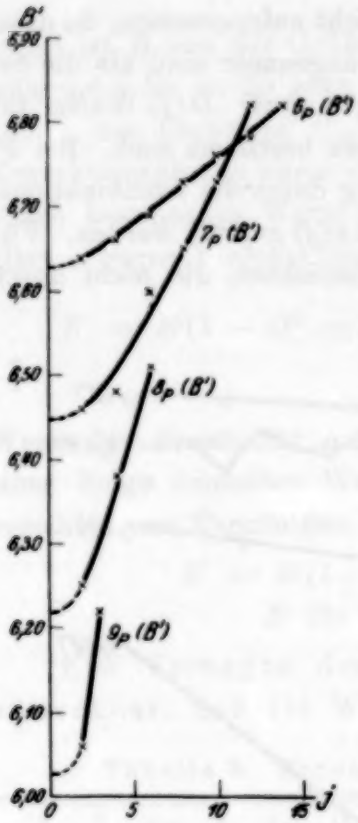


Fig. 3.

Da bei den Banden $2\,^3s^1 - 6\,^3p^1$ und $2\,^3s^1 - 7\,^3p^1$ die Linien R_3 verdeckt sind, sind die Werte ungenau. Unter Benutzung der Endtermdifferenzen erhält man für $6\,^3p^1$ 46,12 und für $7\,^3p^1$ 43,19.

Die Rotationsstruktur der $\binom{x}{y}$-Terme.

In Tabelle 5 sind die Differenzen $T(j+1) - T(j)$ für die $\binom{x}{y}$-Niveaus zusammengestellt. Hier ist die Entkopplung gegenüber den p-Termen gewaltig verstärkt, so daß Terme mit ungeraden j höher liegen können als nachfolgende Terme mit geradem j. Die Differenzen werden negativ. Aus der Tabelle geht klar hervor, daß

1. die Entkopplung des $\binom{x}{y}$-Niveaus im Singulettsystem stärker ausgeprägt ist als im Triplettsystem,
2. die Entkopplung in beiden Systemen durch die Schwingung zurückgedrängt wird,
3. eine weitgehende Analogie zwischen den fünf angeführten Termen besteht.

Der letztere Punkt ist wesentlich, da der Beweis für die Richtigkeit der Einordnung durch Kombinationsdifferenzen für einige der Banden nicht unbedingt zwingend ist.

Eine rechnerische Behandlung der $\binom{x}{y}$-Terme läßt sich nicht ohne Willkür durchführen.

Tabelle 4. p**-Terme im ersten Schwingungszustand.**
Differenzen $T(j+1) - T(j)$.

j	Triplettsystem						Singulettsystem	
	$2\,^3p^1$	$3\,^3p^1$	$4\,^3p^1$	$5\,^3p^1$	$6\,^3p^1$	$7\,^3p^1$	$2\,^1p^1$	$3\,^1p^1$
1	29,03	27,36	26,66	26,17	26,44	24,09	28,23	27,49
2	42,86	42,23	42,18	42,17	43,67		42,19	41,87
3	56,18	53,83	52,00	50,76	44,82	45,59	56,04	
4	71,73	70,67	71,01	74,08	77,84	78,56	70,05	70,17
5	83,89	80,38	74,49	68,68	63,68	58,92	84,25	80,78
6	99,90	99,55	103,87	106,21	113,12	120,93	97,91	98,43
7	110,94	105,05	99,31	91,10	79,32	68,65	112,93	106,72
8	128,26	128,56	135,99	137,89	151,00	163,07	125,03	127,20
9	137,44	129,29	117,01	111,98	92,63		139,40	131,82
10	155,30	158,65	165,27	174,84	191,24		152,89	154,54
11	163,24	152,63	139,60	125,49		87,33		
12	183,75	186,56	197,39	211,90	233,98			182,47
13	188,46	174,97	159,13	140,88				
14	211,21	215,71	229,86					209,83
15	212,71	195,80	174,80					
16	237,96	244,41	262,61					237,70
17	236,05	215,83	190,28					
18	263,98	272,62	295,07					
19		233,60						
20		299,90						

Tabelle 5. $\binom{x}{y}$**-Terme.**
Differenzen $T(j+1) - T(j)$.

j	Triplettsystem			Singulettsystem	
	$3\,^3\binom{x}{y}^0$	$3\,^3\binom{x}{y}^1$	$4\,^3\binom{x}{y}^0$	$3\,^1\binom{x}{y}^0$	$3\,^1\binom{x}{y}^1$
1	+ 20,68	+ 26,43	+ 3,96	+ 21,32	
2	+ 68,84	+ 60,20	+ 87,76	+ 73,51	
3	+ 22,92	+ 25,62	− 2,19	+ 17,25	+ 22,24
4	+ 130,22	+ 120,45	+ 149,25	+ 137,26	+ 125,79
5	+ 14,51	+ 20,99	− 12,72	+ 5,88	+ 13,74
6	+ 196,07	+ 181,06	+ 218,35	+ 203,91	+ 188,72
7	+ 1,47	+ 10,77	− 29,00	− 8,46	+ 1,76
8	+ 262,55	+ 244,08	+ 277,99	+ 270,11	+ 251,86
9	− 12,88	− 4,06	− 35,00	− 22,12	− 10,74
10	+ 328,16		+ 334,34		
11	− 26,46		− 37,88		
12	+ 391,55		+ 388,49		
13	− 38,60				
14	+ 452,29				
15	− 48,88				
16	+ 510,23				
17	− 57,56				
18	+ 564,65				
19	− 64,08				

Die Rotationsstruktur der z-Terme.

Bei den z-Termen ist ebenfalls eine rechnerische Bearbeitung wegen der starken Entkopplung aussichtslos. Da die z-Terme als Σ-Terme keine Aufspaltung zeigen, läßt sich die Entkopplung nicht so einfach wie bei den $\binom{x}{y}$- und p-Termen anschaulich machen. In der Tabelle 6 sind die Differenzen $D(j) = T(j+2) - T(j)$ dargestellt. Ihre Verkleinerung rührt von der Entkopplung her, und zwar ist diese um so stärker, je mehr die niedrigen Differenzen gegenüber den höheren herabgedrückt sind. Sehr deutlich zeigt die Zusammenstellung das bekannte Anwachsen der Entkopplung mit der Hauptquantenzahl beim Vergleich von $3z$ und $4z$, wo die niedrigen Differenzen bei $4z$, die höheren bei $3z$ kleiner sind. Den Rückgang der Entkopplung durch die Schwingung erkennt man daraus, daß die niedrigen Differenzen bei $4\,{}^3z^1$ und $3\,{}^3z^1$ kaum kleiner als bei $4\,{}^3z^0$ und $3\,{}^3z^0$ sind, während die höheren erheblich absinken. Der Vergleich von $3\,{}^3z^0$ und $3\,{}^1z^0$ zeigt bei letzterem die niedrigen Differenzen kleiner und die höheren größer als bei ersterem, die Entkopplung ist also beim Singulettsystem größer.

Tabelle 6. z-Terme. Differenzen $T(j+2) - T(j)$.

j	$3\,{}^3z^0$	$3\,{}^3z^1$	$4\,{}^3z^0$	$4\,{}^3z^1$	$3\,{}^1z^0$
1	45,30	—	27,08	—	42,07
3	89,23	88,97	77,60	76,48	85,67
5	138,44	136,29	131,10	128,02	137,04
7	190,22	185,01	184,70	179,74	189,11
9	242,43	234,92	239,53	231,84	242,01
11	294,69	283,75	293,30	281,97	295,30
13	346,43	333,93	346,69	—	347,53
15	396,77	382,41	403,37	—	402,97
17	445,78	—	—	—	—
19	493,93	—	—	—	—

Die Schwingungsquanten.

Um Schwingungsquanten zu berechnen, pflegt man gewöhnlich aus einer Rotationstermfolge auf den Termwert des rotationslosen Zustandes zu extrapolieren und die Differenz zweier solcher Werte zu bilden. Dies läßt sich bei Helium nur bei den s und den tiefen p-Zuständen ausführen. Bei den höheren p-, den x-, y- und z-Zuständen ist die Extrapolation mangels einer exakten Formel zur Darstellung der Rotationsterme nicht mit genügender Genauigkeit ausführbar. Dagegen lassen sich direkt aus Liniendifferenzen die Differenzen von Rotationstermen, die sich nur in

der Schwingungsquantenzahl unterscheiden, völlig exakt bilden. Diese Differenzen (im folgenden ebenfalls als Schwingungsquanten bezeichnet) lassen sich jedoch leicht auf den rotationslosen Zustand extrapolieren, weil der Einfluß der Schwingung auf die Entkopplung, obgleich vorhanden, doch relativ gering ist, so daß die Entkopplung durch die Differenzbildung herausfällt. Die Tabelle 7 zeigt die Schwingungsquanten für die p-, x-, y-, z- und d-Zustände des Triplettsystems in Ab-

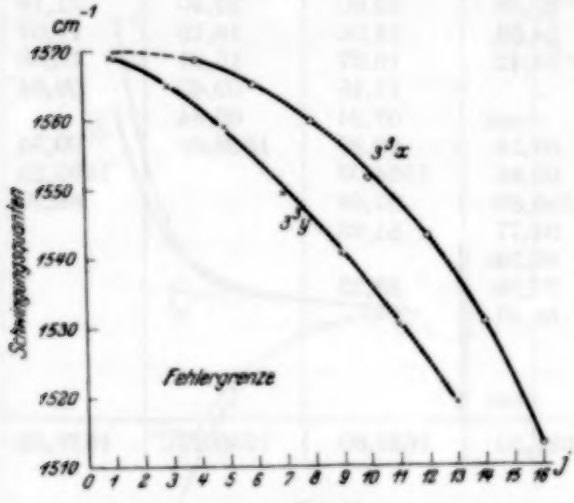


Fig. 4*.

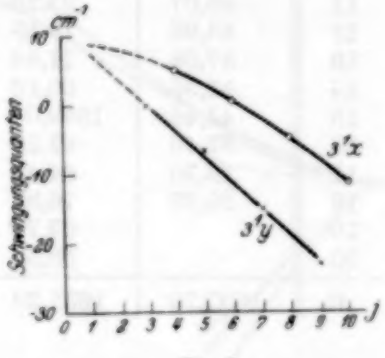


Fig. 5.

hängigkeit von j und den daraus extrapolierten Werten für $j = 0$, 1 oder 2, je nachdem der Term ein Σ-, Π- oder Δ-Term ist.

Vom Singulettsystem sind die Absolutwerte der Schwingungsquanten nur beim $2\,{}^1s$- und $3\,{}^1p$-Zustand bekannt. Außerdem kennt man noch die Differenzen der Schwingungsquanten von $2\,{}^1p$ und $3\,{}^1d$ bzw. $3\,{}^1\binom{x}{y}$. Sie haben, wie aus den vorher mitgeteilten Banden hervorgeht, die Werte 57,45 cm^{-1} bzw. 107,79 cm^{-1}. Von Interesse ist der Verlauf der Schwingungsquanten der Terme $3\,{}^3\binom{x}{y}$ und $3\,{}^1\binom{x}{y}$ mit der Rotation. Es zeigt sich deutlich, daß die Werte für die x- und y-Folge einem gemeinsamen Grenzwert bei verschwindender Rotation zustreben (siehe Fig. 4 und 5).

Schwingungsquanten und Elektronenkonfiguration.

Alle Terme des Heliums sind als Terme eines Leuchtelektrons bei gleichbleibendem Molekülrumpf gedeutet. Diese Art der Deutung führt

* In Fig. 4 und 5 Fehlergrenze etwa 1 cm^{-1}.

Tabelle 7. Schwingungsquanten (cm^{-1}).

j	$2\,^3p^1 - 2\,^3p^0$	$3\,^3p^1 - 3\,^3p^0$	$4\,^3p^1 - 4\,^3p^0$	$5\,^3p^1 - 5\,^3p^0$	$6\,^3p^1 - 6\,^3p^0$	$7\,^3p^1 - 7\,^3p^0$
1	1697,69	1651,19	1637,53	1632,59	1630,20	1629,22
2	97,71	50,19	36,64	32,87	31,07	29,33
3	96,62	49,01	35,19	30,93	29,63	26,36
4	94,50	47,22	33,47	28,75	26,73	26,44
5	92,89	44,98	30,27		24,56	20,76
6	90,54	42,65	27,08	23,60	22,46	21,18
7	87,34	39,46	24,53	21,50	18,19	17,07
8	82,85	35,94	21,42	16,37	15,81	13,88
9	79,73	31,76		11,45	09,45	09,64
10	74,23	27,42		07,24	06,84	
11	69,07	23,26	07,14	00,99	1598,81	00,34
12	63,95	18,15	02,64	1594,03		1595,25
13	57,66	11,84	1595,80	87,88		89,20
14	51,36	06,19	91,77	81,95		
15	44,46	1599,04	83,79			
16	37,40	92,29	77,98	69,32		
17	29,70	84,45	68,93			
18	20,97	76,83				
19		67,76				
20		58,34				
0	1697,70	1651,20	1637,50	1632,60	1630,20	1629,22

j	$4\,^3z^1 - 4\,^3z^0$	$3\,^3z^1 - 3\,^3z^0$	$3\,^3\binom{x}{y}^1 - 3\,^3\binom{x}{y}^0$	$4\,^3\binom{x}{y}^1 - 4\,^3\binom{x}{y}^0$	$3\,^3d^1 - 3\,^3d^0$
1			1569,20		
2				1598,94	1635,68
3	1593,06	1548,71	65,10		33,20
4			68,79	97,88	30,55
5	91,94	48,35	58,82		27,85
6			65,24	95,48	24,66
7	88,86	46,20	49,50		19,36
8			59,91	92,26	14,62
9	83,90	40,99	40,19		08,30
10			51,38	88,37	03,93
11	76,21	33,48	30,13		1591,93
12			43,14	81,38	89,56
13	64,88	22,54	19,13		75,36
14			30,31	73,04	74,24
15		10,04			48,22
16			12,96		
17		1495,68			
18					
19					
20					
0	1594,—	1549,—	1569,20	1600,—	1635,68

Auch in dieser Tabelle rühren die Lücken von Störungen her.

zu weittragenden Konsequenzen, von denen eine hier geprüft werden kann. Bei wachsender Anregung (höhere Hauptquantenzahlen) nähern sich alle Terme dem Grundterm $1(s\sigma)^2 . p\sigma^2\,\Sigma$ des He_2^+-Ions, in den sie bei der Ionisierung übergehen. Demzufolge müssen mit wachsender Anregung sich alle molekularen Konstanten Grenzwerten nähern, nämlich den Werten für das He_2^+-Ion. Die Fig. 6 und 7 (Tabelle 7) zeigen die

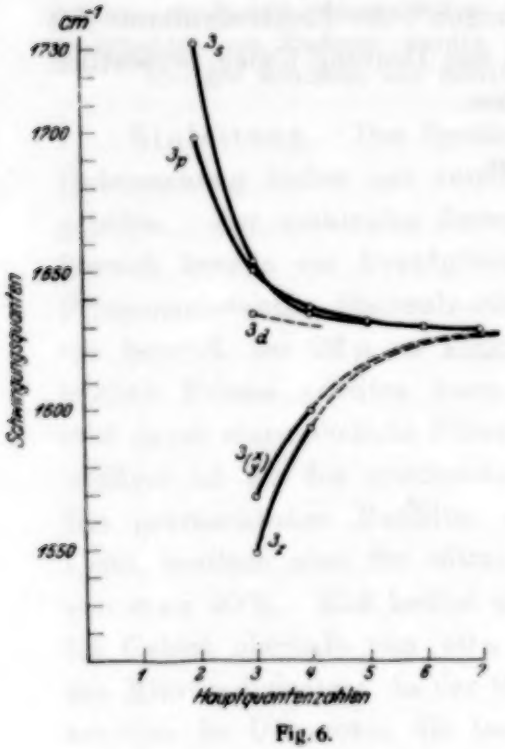


Fig. 6.

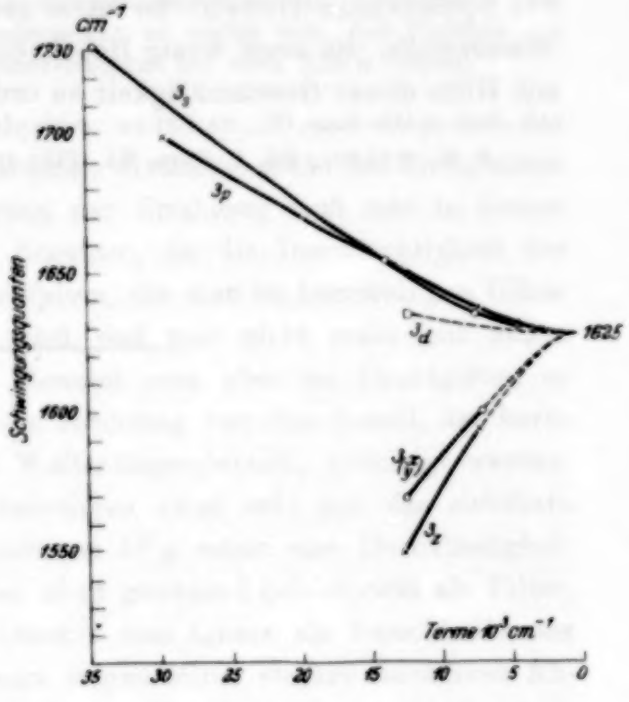


Fig. 7.

ersten Schwingungsquanten der Tripletterme gegen die Hauptquantenzahlen und gegen die Termwerte aufgetragen. Alle Kurven [für s, p, $\binom{x}{y}$ und z] laufen bei hoher Anregung zu einem Grenzwert bei 1628 cm^{-1}* zusammen. Dieser ist das erste Schwingungsquant des He_2^+-Ions im Grundzustand $(1s\sigma)^2 p\sigma^2\,\Sigma$. Zur Extrapolation ist die Darstellung der Schwingungsquanten gegen die Termwerte vorzuziehen. Hierin ist eine unabhängige Bestätigung für die Richtigkeit der Termordnung von He_2 zu sehen.

Mit Hilfe der durch die Kurven dargestellten Gesetzmäßigkeit ist es möglich, ungefähre Werte der Schwingungsquanten für höhere Terme

* 1625 in den Figuren ist ein Druckfehler.

zu extrapolieren. Dadurch kann das Auffinden von Schwingungsbanden, wo diese noch nicht identifiziert sind, erleichtert werden.

Die nunmehr gewonnene Gesetzmäßigkeit, daß die Molekülkonstanten für alle höheren Terme zusammenlaufen, kann für Moleküle, bei denen eine Deutung der Elektronenterme noch nicht durchgeführt ist, als nützliches Hilfsmittel zur Analyse des Spektrums dienen. So ist es gelungen*, die Elektronenterme des Wasserstoffs, die sonst wenig Handhaben zur Deutung bieten, wesentlich mit Hilfe dieser Gesetzmäßigkeit zu ordnen.

* W. Weizel, ZS. f. Phys. **55**, 483, 1929.

Untersuchungen im Spektralgebiet zwischen 20 und 40 μ.

Von **L. Kellner** geb. **Sperling** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1929.)

Es zeigt sich, daß Paraffin im Spektralgebiet zwischen 20 μ und 40 μ gut durchlässig ist und daher als Filter und Fensterverschluß bei Untersuchungen in diesem Spektralgebiet gut geeignet ist. Ferner werden aus den gemessenen Durchlässigkeiten von Steinsalzdünnschliffen die Absorptionskoeffizienten berechnet. Die Reststrahlen von Flußspat werden untersucht; es ergibt sich, daß Flußspat ein einziges Maximum des Reflexionsvermögens bei etwa 32,8 μ besitzt.

Einleitung. Das Spektralgebiet zwischen 20 und 40 μ hat der Untersuchung bisher aus verschiedenen Gründen große Schwierigkeiten geboten. Zur spektralen Zerlegung der Strahlung muß man in diesem Bereich bereits ein Drahtgitter benutzen, da die Durchsichtigkeit der Prismensubstanzen, Steinsalz oder Sylvin, die man im kurzwelligen Ultrarot benutzt, bei 23 μ so klein wird, daß man nicht mehr mit einem solchen Prisma arbeiten kann. Benutzt man aber ein Drahtgitter, so muß durch eingeschaltete Filter die Strahlung von dem Anteil, der kurzwelliger ist als der gewünschte Wellenlängenbereich, gereinigt werden. Die gebräuchlichen Rußfilter absorbieren zwar sehr gut das sichtbare Licht, besitzen aber für ultrarotes von 18 μ schon eine Durchlässigkeit von etwa 40%. Ruß besitzt also nicht genügend Selektivität als Filter. Im Gebiet oberhalb von 40 μ benutzt man Quarz als Verschlußfenster des Mikroradiometers, da der Quarz wegen seiner starken selektiven Absorption im Ultraroten die langwelligere Strahlung bis etwa 40 μ fortnimmt. Der Quarz absorbiert also im Gebiet zwischen 20 und 40 μ so stark, daß er hier als Filtermaterial nicht geeignet ist. Man kannte bisher auch keine Substanz, die in dem betrachteten Spektralbereich durchlässig und gleichzeitig gasdicht ist, so daß sie als Verschlußfenster des Mikroradiometers dienen konnte. Man mußte also mit offenem Mikroradiometer arbeiten, was die Messungen außerordentlich erschwert wegen der großen Schwankungen der Ruhelage des Instrumentes, die unter diesen Umständen auftreten.

Man sieht also, daß in diesem Gebiet bisher große experimentelle Schwierigkeiten vorlagen, derentwegen auch dieser Spektralbereich noch verhältnismäßig unerschlossen ist. Es soll nun im folgenden gezeigt werden, welche Materialien besonders als Filter und Verschluß des Mikroradiometers für Untersuchungen im Spektralgebiet zwischen 20 und 40 μ geeignet sind.

Versuchsanordnung. Es zeigte sich schon bei Voruntersuchungen mit Flußspatreststrahlen, daß sehr dünne Paraffinhäutchen, die durch Eintauchen von Zelluloidmembranen in flüssiges Paraffin hergestellt wurden, bis zu 90% für Flußspatreststrahlen von den Wellenlängen 23 und 33 μ durchlässig waren. Es wurde deshalb untersucht, wie sich Paraffin für langwelliges Ultrarot verhält. Rubens* hat schon die Durchlässigkeit von Paraffin für Flußspatreststrahlen untersucht: er findet, im Gegensatz zu den unten angeführten Ergebnissen, für eine Schichtdicke von 4,4 mm 0% Durchlässigkeit bei einer Wellenlänge von 24 μ.

Die Paraffinplatten, deren Durchlässigkeit untersucht wurde, wurden hergestellt aus dem Präparat von Kahlbaum Nr. 3094 mit einem Schmelzpunkt von etwa 68 bis 72° C. Das Paraffin wurde auf eine Spiegelglasscheibe gegossen, die mit einem Stück Glimmer bedeckt war, um ein Ankleben des Paraffins zu verhindern. Es wurden Platten von 1 bis 2 mm Dicke auf diese Weise hergestellt.

Es ist zu vermuten, daß das Verhalten des Paraffins abhängig ist von der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Sorten.

Um die Durchlässigkeit des Paraffins für die einzelnen Wellenlängen zu untersuchen, mußte das Licht spektral zerlegt werden, bevor es in das zu untersuchende Präparat eintritt. Zur spektralen Zerlegung wurde ein Kupferdrahtgitter von 0,1998 mm Gitterkonstante und 8.8 cm² Größe benutzt. Die Drahtdicke war ebenso groß wie die Entfernung zweier Drähte voneinander, so daß die Spektra gerader Ordnung ausfielen und die Intensität der Strahlung auf die Spektra ungerader Ordnung konzentriert wurde. Zur Vorzerlegung der Strahlung wurde ein Flußspathohlspiegel aus gefärbtem Flußspat in den Strahlengang gebracht, an dem das Licht reflektiert wurde, bevor es auf das Empfangsinstrument fiel. Flußspat besitzt in dem Spektralgebiet zwischen 20 und 40 μ ein extrem hohes Reflexionsvermögen, dessen Maximum bei etwa 33 μ liegt, während sichtbares Licht und kurzwelliges sowie langwelliges Ultrarot nur sehr schwach reflektiert werden. Dadurch wird nur der zu untersuchende Bereich aus dem gesamten Spektrum ausgeblendet. Diese Vorzerlegung ist darum notwendig, weil die Intensität der kurzwelligen Strahlung sehr groß ist, und weil die auf das Gitter auffallende kurzwellige Strahlung von dem Draht wie von einem Zylinderspiegel reflektiert wird und durch zerstreute Reflexion in das Empfangsinstrument gelangen kann. Rubens hat berechnet, daß auf diese Weise bis zu 21% der auf das Gitter auf-

* H. Rubens und E. F. Nichols, Wied. Ann. **60**, 443, 1897.

fallenden Strahlung in das Empfangsinstrument fallen kann. Bei der benutzten Vorzerlegung beträgt der langwellige Anteil an der Gesamtstrahlung im Zentralbild 72%, während nur noch 28% von kurzwelligen Verunreinigungen herrühren.

Als Lichtquelle diente ein Auerbrenner. Vor dem Auerbrenner wurde eine 1 cm dicke Steinsalzklappe eingeschaltet, die für kurzwellige Strahlung und für ultrarotes Licht bis etwa 18 μ gut durchlässig ist, langwelligeres aber nicht mehr durchläßt. Ist die Klappe eingeschaltet, so fällt also nur Strahlung bis etwa 18 μ Wellenlänge auf das Empfangsinstrument. Wird die Klappe aus dem Strahlengang entfernt, so fällt die Gesamtstrahlung auf das Instrument. Der Ausschlag wird also nur von dem zu untersuchenden Licht hervorgerufen.

Da der Auerbrenner fest auf dem drehbaren Arm des Spektrometers aufmontiert war, konnte die Klappe nicht durch eine Zugschnur gehoben werden; sie wurde deshalb pneumatisch nach oben gedrückt.

Als Empfangsinstrument benutzte ich ein Mikroradimeter. Es gab 1600 mm Ausschlag bei 1 m Skalenabstand und 1 m Hefnerkerzenabstand. Die Ausschläge wurden mit beleuchteter Skale und Fernrohr beobachtet. Die Entfernung Skale–Mikroradiometer betrug bei den Versuchen ungefähr 2,30 m, und es wurde eine Skale mit einer Teilung in halbe Millimeter benutzt, so daß die Größe der Ausschläge ungefähr einem Skalenabstand von 5 m entsprach.

Als Verschluß des Mikroradiometerfensters diente zuerst ein mit Paraffin überzogenes Zaponlackhäutchen von ungefähr 0,1 mm Dicke. Die Durchlässigkeit solcher Häutchen für Flußspatreststrahlen beträgt, wie oben angegeben, je nach der Dicke 80 bis 90%; sie eignen sich also sehr gut als Fensterverschluß in diesem Spektralgebiet. Von Nachteil ist nur, daß sie nicht vollkommen gasdicht sind, so daß die Schwankungen des Instrumentes immer mindestens $^1/_5$ Skalenteil betrugen.

Das Mikroradiometer war, um es vor mechanischen Erschütterungen zu schützen, auf einer Juliusschen Aufhängung aufgestellt. Zur Dämpfung der Eigenschwingungen der Aufhängung benutzte ich eine flache runde Blechschale von 32 cm Durchmesser, die 8 mm hoch mit Paraffinöl gefüllt und an der Aufhängung angebracht wurde*. Auftretende Schwingungen werden von dem Öl durch innere Reibung vernichtet. Die Ruhelage des Instrumentes war bei dieser Aufhängung ganz ausgezeichnet. Es haben sich niemals Schwankungen in den Ausschlägen bemerkbar gemacht, die von mechanischen Erschütterungen herrührten.

* R. Müller, Ann. d. Phys. 1, 613, 1929.

Die Versuchsanordnung war folgende (Fig. 1): Von dem Auerbrenner A gingen die Strahlen durch die Steinsalzklappe K und durch den ersten Spektrometerspalt S_1 auf den Silberhohlspiegel H_1, der die Strahlen parallel machte. Das parallele Strahlenbündel ging durch das Kupferdrahtgitter G und wurde von dem zweiten Silberhohlspiegel H_2 auf den Austrittsspalt S_2 des Spektrometers konzentriert. Das aus S_2 austretende divergente Strahlenbündel wurde von dem Flußspathohlspiegel H_3 auf die Lötstelle des Thermoelements des Mikroradiometers M konzentriert. Der Auerbrenner war von einem doppelwandigen Blechschirm umgeben und auf dem drehbaren Arm S_1H_1 des Spektrometers aufmontiert. Die beiden Silberhohlspiegel H_1 und H_2 hatten eine Brennweite von 42 cm und eine Öffnung von 9,8 cm. Der Flußspathohlspiegel hatte eine Brennweite von 20 cm und eine Öffnung von 9,8 cm. Er war so aufgestellt, daß ein verkleinertes Bild des Spaltes auf dem Thermoelement entworfen wurde.

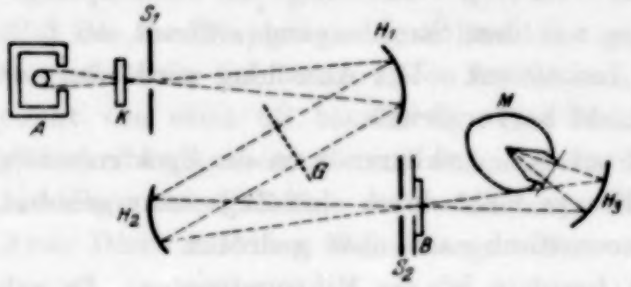


Fig. 1.

Hinter dem zweiten Spalt befand sich eine Blende B mit zwei gleich großen Öffnungen. Die eine konnte mit der Substanz bedeckt werden, deren Durchlässigkeit untersucht werden sollte, während die andere frei blieb. Durch einen Schnurlauf konnten beide Öffnungen nacheinander in den Strahlengang gebracht werden und so die Durchlässigkeit ermittelt werden.

Die ganze Versuchsanordnung war in einen Pappkasten zum Schutze gegen fremde Strahlung eingebaut. Dabei blieb der Spektrometerraum bis auf eine kleine Öffnung hinter dem zweiten Spalt zum Durchtritt der Strahlung vollkommen gegen den Raum, in dem das Mikroradiometer stand, abgeschlossen.

Fig. 2 stellt das Grundspektrum dar, das mit 2 mm Spaltbreite aufgenommen wurde; die Spaltbreite entspricht einem Spektralbereich von 0,93 μ. Die Energie nimmt in dem betrachteten Intervall sehr stark ab; deutlich sind eine Anzahl tiefer Einsenkungen zu sehen, die von Wasserdampfbanden herrühren.

Durchlässigkeit von Paraffin. Es wurde nun zuerst die Durchlässigkeit von Paraffinplatten von 0,5 bis 2 mm Dicke untersucht, die auf die oben beschriebene Weise hergestellt wurden. Die Breite der

Spektrometerspalte betrug bei diesen Versuchen 3 mm, was einem Spektralbereich von 24′ oder 1,4 μ entspricht. Das genügte, da ich mich überzeugt hatte, daß Paraffin in dem untersuchten Spektralgebiet keine selektive Absorption besitzt. Die Durchlässigkeit des Paraffins wurde auf folgende Weise bestimmt: für einen festen Beugungswinkel wurde erst der Ausschlag des Mikroradiometers gemessen, wenn die Strahlung durch die freie Öffnung der Blende B hindurchging, und unmittelbar darauf, wenn die Strahlung durch das Paraffin hindurchging. Jedesmal wurden

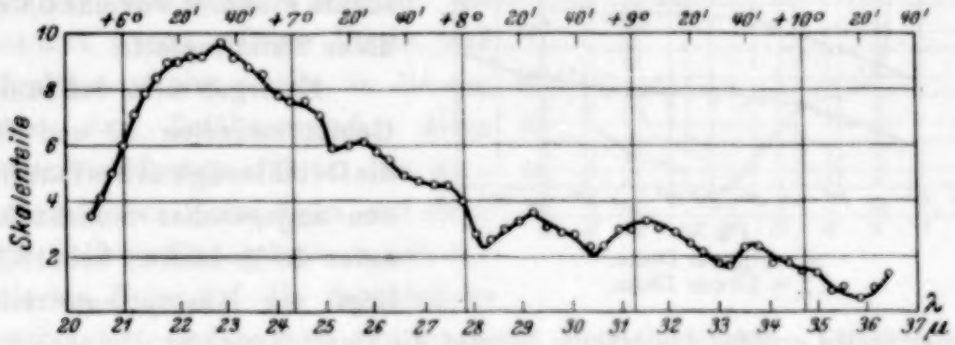


Fig. 2.

etwa drei bis vier Ausschläge beobachtet und daraus die Mittel genommen. Die Durchlässigkeit des Paraffins wurde dann berechnet als der Quotient der Ausschläge, die von der Strahlung herrührten, die durch Paraffin und die durch die freie Öffnung gegangen war. So wurde das Spektrum in Abständen von etwa 10′ bis 18′ durchmessen, und zwar für das rechte und linke Beugungsspektrum.

Das Resultat der Untersuchung ist in Fig. 3 dargestellt. Als Abszissen sind die Beugungswinkel bzw. die Wellenlängen eingetragen, als Ordinaten die prozentischen Durchlässigkeiten zweier Paraffinpräparate von 1,2 und 2 mm Dicke. Man sieht, daß die Durchlässigkeit im Gegensatz zu den Rubensschen Angaben schon bei 20 μ ziemlich hoch ist und nach langen Wellen noch ansteigt. Selektivitäten treten nicht auf. Die Abweichungen einzelner Beobachtungspunkte von der ausgleichenden Kurve sind innerhalb der Meßfehler, die in erster Linie durch die Schwankungen der Ruhelage des Mikroradiometers verursacht wurden.

Um zu untersuchen, ob das Paraffin auch gleichzeitig als Filter wirkt, ob es also die kurzwelligere Strahlung stärker absorbiert, habe ich auch noch ein Präparat in dem Spektralgebiet zwischen 10 und 18 μ untersucht. Zur spektralen Zerlegung wurde hier ein Prismenspektrograph mit einem Wadsworthspiegel benutzt; ein Sylvinprisma von dem brechenden Winkel 55° 1′ zerlegte die Strahlung. Als Lichtquelle diente wieder ein

Auerbrenner; Klappschirm war eine 1,1 mm dicke Glasplatte. Die Strahlung wurde auf das Mikroradiometer durch einen oberflächenversilberten Hohlspiegel konzentriert. Als Verschluß des Mikroradiometers diente eine Sylvinplatte, da Sylvin bis etwa 23 μ gut durchlässig ist. Die Breite der Spalte war 2 mm bei einer Höhe von 20 mm. Die Intensitäten der auffallenden Strahlung waren sehr groß, so daß die Durchlässigkeit gut bestimmt werden konnte. Das untersuchte Präparat war eine 0,6 mm dicke Paraffinplatte.

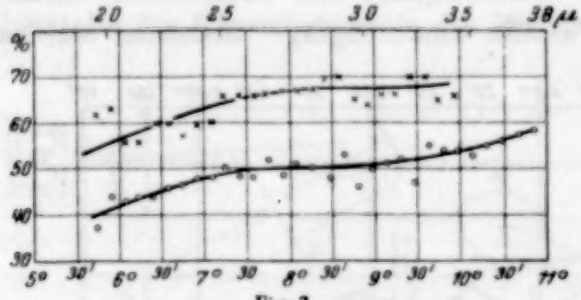


Fig. 3.
× = 1,2 mm Dicke,
○ = 2,0 mm Dicke.

Es ergab sich, daß in dem Gebiet zwischen 10 und 15 μ die Durchlässigkeit des Paraffins von angegebener Schichtdicke unter 20 % bleibt; bei 13,3 μ liegt ein Absorptionsstreifen. An der Stelle größter Absorption beträgt die Durchlässigkeit nur noch 3 %. Von 15 μ an nimmt die Durchlässigkeit dann schnell zu und erreicht bei 17,8 μ etwa 60 %.

Fig. 4 gibt ein Bild von dem Verlauf der Durchlässigkeit in Abhängigkeit von den Wellenlängen. Als Abszissen sind die Wellenlängen eingetragen, als Ordinaten die prozentischen Durchlässigkeiten der 0,6 mm dicken Paraffinschicht. Um einen Begriff von der Dispersion zu geben, ist der spektrale Bereich, der einer Spaltbreite entsprach, in die Darstellung eingetragen. Man erkennt, daß die Absorption in dem ganzen Gebiet bis etwa 17 μ eine ziemlich starke ist. Der Absorptionsstreifen bei 13,3 μ tritt allerdings infolge der großen allgemeinen Absorption in der Umgebung nicht sehr deutlich hervor.

Paraffin der betrachteten Sorte eignet sich also sehr gut als Fenstermaterial im Spektralbereich zwischen 20 und 40 μ, da es in diesem Bereich gut durchsichtig ist für die Strahlung auch in gasdichten Schichtdicken und außerdem durch eine starke Absorption im kurzwelligen Ultrarot gleichzeitig als Filter wirkt. Deshalb wurde auch in den weiteren Untersuchungen eine Paraffinplatte von etwa 1 mm Dicke als Verschlußfenster für das Mikroradiometer verwendet. Da dadurch das Instrument luftdicht verschlossen wurde, gingen die Schwankungen der Ruhelage auf im Mittel 0,10 bis 0,15 Skalenteile zurück.

Durchlässigkeit von Steinsalz. Mit Hilfe der oben geschilderten Versuchsanordnung wurde ferner die Durchlässigkeit von Steinsalzdünn-

schliffen in dem Gebiet von 20 bis 40 μ untersucht und aus den gemessenen Werten die Extinktionskoeffizienten berechnet. Steinsalz besitzt bei 52 μ ein Maximum des Reflexionsvermögens und ist daher in dem betrachteten Spektralgebiet vollkommen undurchsichtig. Es mußten also extrem dünne Schliffe hergestellt werden. Das geschah nach einer von Czerny ausgearbeiteten Methode auf folgende Weise: In eine Messingplatte waren Löcher von $^1/_{10}$ mm Durchmesser gebohrt, die auf einem Rechteck von etwa $1 \times 3\,cm^2$ angeordnet waren. Diese Platte war aufgelötet auf eine zweite, in die von unten das Zuführungsrohr einer Wasserstrahlpumpe führte. Es wird nun eine etwa 2 mm dicke, auf einer Seite polierte Steinsalzplatte mit der polierten Seite auf die durchbohrte Messingplatte gelegt und die Pumpe in Betrieb gesetzt. Dadurch wird die Platte fest angesogen und haftet so gut auf der Unterlage, daß sie sich bis auf 20 μ Dicke herunterschleifen läßt. Ist die gewünschte Dicke erreicht, was mit dem Zeissschen Dickenmesser nachgeprüft wurde, so läßt sich nach Abstellen der Pumpe die Platte ohne weiteres abheben. Bei anderen Schleifmethoden muß man das Präparat auf eine Unterlage aufkitten, und es ist dann sehr schwierig, den Dünnschliff wieder abzukitten. Daß diese Schwierigkeit fortfällt, ist der Vorteil der geschilderten Methode.

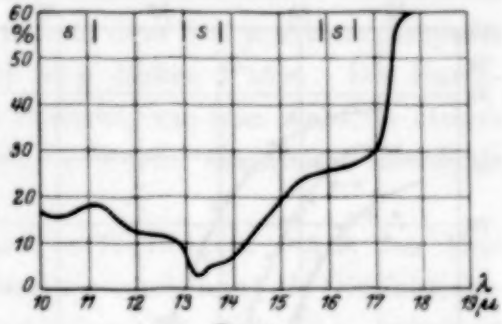


Fig. 4.

Das Anpolieren der Platte ist nötig, weil bei Unebenheiten durch das Ansaugen im Steinsalz Spannungen entstehen würden, die Sprünge verursachen, da das Material außerordentlich spröde ist. Das Schleifen geschah nun so, daß bis etwa 1 mm Dicke die Platte mit einer scharfen Rasierklinge abgeschabt wurde. Dann wurde sie unter einem feststehenden Hobel, in den ebenfalls eine Rasierklinge eingespannt war, hin und her bewegt und so die Dicke immer mehr verringert. Die Ebenheit des Schliffes, der so entsteht, ist eine ganz gute, da der Hobel, der vor Beginn des Schleifens parallel zur Unterlage gestellt wird, an allen Stellen der Steinsalzplatte mit gleichem Druck angreift. Die Ebenheit wurde außerdem von Zeit zu Zeit mit dem Zeissschen Dickenmesser nachkontrolliert, und Fehler konnten dann korrigiert werden.

Ist der Schliff in der gewünschten Dicke erreicht, so wird er poliert, während er noch fest angesaugt ist. Ein guter Polierzustand läßt sich

allerdings kaum erreichen, da man nur sehr vorsichtig mit den Poliermitteln herangehen kann, weil das Steinsalz zu leicht springt. Es ist also immer nur eine Seite der Platte gut poliert.

Auf diese Weise wurden drei Präparate von etwa $1 \times 2{,}5\,\mathrm{cm}^2$ Größe hergestellt von den Dicken 346, 181 und 55 μ. Die Dicke wurde außer mit dem Zeissschen Dickenmesser noch durch Wägen und Ausmessen bestimmt. Der Polierzustand des dicksten Schliffes war ganz gut, der der beiden anderen ziemlich schlecht, da ich, besonders an die dünnste, nur mit einem kleinen Wattebausch heranzugehen wagte.

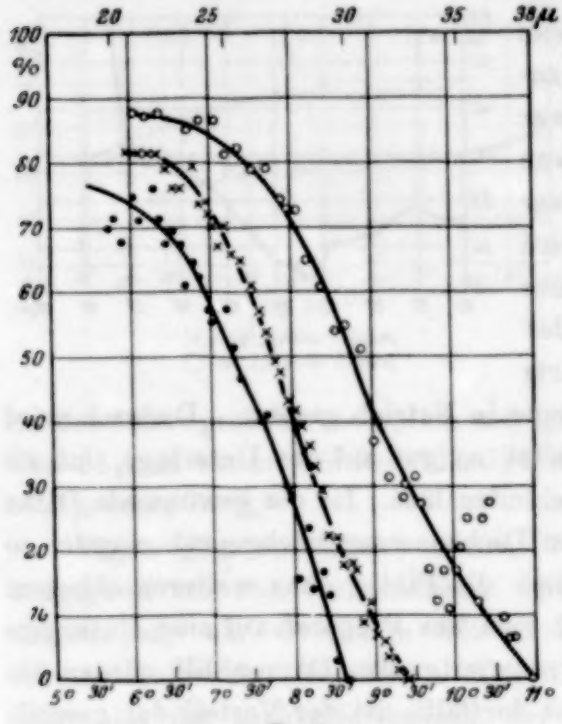


Fig. 5.
○ = 55 μ dickes Präparat,
× = 181 μ dickes Präparat,
● = 346 μ dickes Präparat.

Die Durchlässigkeit des Steinsalzes wurde auf dieselbe Weise wie die des Paraffins bestimmt. In den Durchlässigkeitskurven traten Schwankungen auf, die sich in systematischer Weise wiederholten, und die sich deswegen wohl als Interferenzerscheinungen deuten lassen, die durch die geringe Schichtdicke verursucht werden. Die Breite des Spaltes des Spektrometers betrug bei der 346 μ dicken Platte 1,2 mm, bei den beiden anderen 2 mm, da die Absorption schon eine so starke war, daß die Ausschläge, die von der durch Steinsalz gegangenen Strahlung herrührten, häufig nur noch Bruchteile eines Skalenteiles betrugen, besonders da die Ausschläge im Grundspektrum auch nach langen Wellenlängen sehr stark abnehmen. Die Messungen wurden bei 1,2 mm Spaltbreite in einem Abstand von 3′, bei 2 mm Spaltbreite in einem Abstand von 5′ gewählt; das bedeutet, daß auf einen spektralen Spaltbereich drei Meßpunkte entfallen.

Durch die Meßpunkte läßt sich eine ausgleichende Kurve legen, da die oben erwähnten Schwankungen erst im Langwelligen beträchtlich werden, wo infolge der kleinen Ausschläge auch die Meßfehler ziemlich groß sind. Die Kurven (siehe Fig. 5) stellen die Beobachtungen an den drei Steinsalzplatten dar. Jeder Meßpunkt ist zweimal gemessen, näm-

lich für das rechte und linke Beugungsspektrum, und aus beiden Werten ist jedesmal der Mittelwert genommen worden. Die eingetragenen Punkte entsprechen schon solchen Mittelwerten.

Als Abszissen sind wieder die Beugungswinkel bzw. die Wellenlängen aufgetragen und als Ordinaten die Durchlässigkeiten in Prozent der auffallenden Strahlung. Die Kurve, die durch die Punkte gezogen ist, ist durch die Messung an der 346 μ dicken Platte gewonnen worden; die Kurve, die durch Kreuze bezeichnet ist, an dem 181 μ dicken Präparat und die Kurve mit den Kreisen an der 55 μ dicken Platte. Die Durchlässigkeit solcher Steinsalzdünnschliffe erreicht, wie man sieht, in diesem Spektralgebiet noch ziemlich beträchtliche Werte, sie nimmt allerdings schnell ab.

Berechnung der Extinktionskoeffizienten. Aus den Messungen der Durchlässigkeit des Steinsalzes sind nun die Extinktionskoeffizienten für die Wellenlängen zwischen 20 und 38 μ berechnet worden. Die Rechnung wurde durchgeführt unter der Annahme, daß die Strahlen im Innern der Platte unendlich oft reflektiert werden, beim Austritt also zur Interferenz gelangen.

Die Strahlung wird unendlich oft im Innern der Platte reflektiert. Für diesen Fall ist das Verhältnis der Amplituden von auffallendem Lichte E und durchgelassenem Lichte D nach Drude* gegeben durch die Formel

$$\frac{De^{-iq}}{E} = \frac{4\sqrt{\varepsilon_1'\varepsilon_2'}}{e^{ip}\left(\sqrt{\varepsilon_1'}+\sqrt{\varepsilon_2'}\right)^2 - e^{-ip}\left(\sqrt{\varepsilon_1'}-\sqrt{\varepsilon_2'}\right)^2}, \qquad (1)$$

wenn die Strahlung aus dem Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ε_1' in eine planparallele Platte mit der Dielektrizitätskonstanten ε_2' eintritt. p ist eine Abkürzung für $\frac{2\pi d}{\lambda_2}$ und q eine Abkürzung für $\frac{2\pi d}{\lambda_1}$. Dabei bedeuten λ_1 und λ_2 die Wellenlängen der Strahlung in den Medien 1 und 2. Das Verhältnis von durchgelassener zu auffallender Intensität findet man aus der Formel (1), indem man beide Seiten der Gleichung mit dem konjugiert-komplexen Wert multipliziert. Bei Drude selbst ist die Rechnung nur für den Fall durchgeführt, daß die Medien 1 und 2 keine Absorption haben. Da das Medium 1 gewöhnlich Luft ist, kann man ε_1' gleich 1 setzen. Setzt man noch ε_2' gleich n^2, so ergibt sich

$$\frac{D^2}{E^2} = \frac{4n^2}{4n^2 + (1-n^2)^2 \sin^2 \frac{2\pi n d}{\lambda_1}} \qquad \lambda_2 = \frac{\lambda_1}{n}. \qquad (2)$$

* P. Drude, Lehrb. d. Optik, S. 283, 1900.

Diese Formel ist aber für die Berechnung beim Steinsalz nicht brauchbar, da Steinsalz in dem betrachteten Wellenlängengebiet Absorption zeigt. Im folgenden ist infolgedessen aus Formel (1), die allgemein gültig ist, die Durchlässigkeit eines absorbierenden Mediums berechnet.

ε_1' ist auch dann 1, weil die einfallende Strahlung durch Luft geht, ε_2' ist aber jetzt gegeben durch den Brechungsindex n und den Extinktionskoeffizienten χ.

$$|\varepsilon_2'|^2 = n^2 + \chi^2 = |\mathfrak{n}|^2,$$
$$\mathfrak{n} = n - i\chi.$$

Es ergibt sich

$$\sqrt{\varepsilon_2'} = \mathfrak{n} = n - i\chi.$$

Daraus folgt, daß jetzt auch λ_2 eine komplexe Zahl ist, nämlich

$$\frac{\lambda}{\mathfrak{n}} = \frac{\lambda_1}{n - i\chi}.$$

Setzt man diese Werte in die Formel (1) ein, so ergibt sich

$$\frac{De^{-iq}}{E} = \frac{4(n - i\chi)}{e^{-\frac{2\pi i d}{\lambda}(n - i\chi)}(1 + n - i\chi)^2 - e^{-\frac{2\pi i d}{\lambda}(n - i\chi)}(1 - n + i\chi)^2},$$

wobei für λ_1 gleich λ gesetzt ist. Zerlegt man den Nenner in Real- und Imaginärteil und multipliziert man Zähler und Nenner mit dem konjugiert-komplexen Wert, so erhält man für das Verhältnis von durchgelassener und auffallender Energie:

$$\frac{D^2}{E^2} = \frac{16(n^2+\chi^2)}{[(1+n)^2+\chi^2]^2 e^{\frac{4\pi d\chi}{\lambda}} + 8\chi(n^2+\chi^2-1)\sin\frac{4\pi nd}{\lambda} - 2[(1-n^2-\chi^2)^2 - 4\chi^2]\cos\frac{4\pi nd}{\lambda} + V^2 e^{-\frac{4\pi d\chi}{\lambda}}},$$

$$V = (1-n)^2 + \chi^2.$$

Um diese Formel in eine zu (2) analoge Form überzuführen, führt man eine einfache trigonometrische Rechnung durch und gelangt zu dem Ergebnis:

$$\frac{D^2}{E^2} = \frac{16(n^2+\chi^2)}{\left[Ue^{\frac{2\pi d\chi}{\lambda}} + Ve^{-\frac{2\pi d\chi}{\lambda}}\right]^2 - 4UV\sin^2(\alpha+\varphi)}. \qquad (3)$$

Dabei ist der Winkel φ definiert durch die Gleichung

$$\cot\varphi = \frac{2\chi}{1 - n^2 - \chi^2}$$

$$U = (1+n)^2 + \chi^2 \qquad \alpha = \frac{2\pi dn}{\lambda}.$$

Für $\chi \to 0$ geht (3) in (2) über. Nach den obigen Bezeichnungen ist das Reflexionsvermögen R einer planen Platte gegeben durch

$$R = \frac{(1-n)^2 + \chi^2}{(1+n)^2 + \chi^2} = \frac{V}{U}.$$

Nach (3) hängt $\frac{D^2}{E^2}$ in ziemlich komplizierter Form von χ ab; um χ aus (3) berechnen zu können, muß diese Beziehung vereinfacht werden. Zu diesem Zwecke kann man U, V, sowie χ^2 nach den obigen Beziehungen durch Funktionen von n und R ersetzen. Es ergibt sich

$$\frac{D^2}{E^2} = \frac{\frac{16(n^2+\chi^2)}{U^2}}{\left(e^{\frac{2\pi d\chi}{\lambda}} + Re^{-\frac{2\pi d\chi}{\lambda}}\right)^2 - 4R\sin^2(\alpha+\varphi)}.$$

Die Schwankungen der Intensität sind, wie aus den Kurven hervorgeht, klein; man kann sie daher vernachlässigen, indem man für $\sin^2(\alpha+\varphi)$ den mittleren Wert $\frac{1}{2}$ einsetzt. Dann ergibt sich, wenn man $\frac{D^2}{E^2}$ mit $\mathfrak{D}$ bezeichnet:

$$\mathfrak{D} = \frac{(1-R)[(2n+1)(1+R)-2]}{n^2\left[\left(e^{\frac{2\pi d\chi}{\lambda}} + Re^{-\frac{2\pi d\chi}{\lambda}}\right)^2 - 2R\right]}.$$

Jetzt tritt χ nur noch in der Exponentialfunktion explizit auf. Man findet also

$$e^{\frac{4\pi d\chi}{\lambda}} = \frac{1-R}{2n^2\mathfrak{D}}[(2n+1)(1+R)-2] + \sqrt{\frac{(1-R)^2}{4n^4\mathfrak{D}^2}[(2n+1)(1+R)-2]^2 - R^2}. \quad (4)$$

Die Wurzel ist nur mit dem positiven Vorzeichen zu nehmen, da für das negative Zeichen folgen würde: $e^{\frac{4\pi d\chi}{\lambda}} < 1$, d. h. $\chi < 0$, was unmöglich ist.

Aus (4) läßt sich also der Extinktionskoeffizient χ des Steinsalzes berechnen, wenn die Durchlässigkeit $\mathfrak{D}$ und das Reflexionsvermögen R bekannt sind. $\mathfrak{D}$ ist den obigen Messungen entnommen, während R sich aus den Messungen von Rubens* über das Reflexionsvermögen von Steinsalz entnehmen läßt. Rubens hat diese Messungen mit Flußspatreststrahlen und Steinsalzreststrahlen ausgeführt, also keine spektral zerlegte Strahlung benutzt. Das Reflexionsvermögen von Steinsalz ist nämlich in dem Gebiet zwischen 23 und 40 μ sehr gering; es variiert hier zwischen 2,1 und 6 %. Es war mir daher auch nicht möglich, mit dem Gitterspektrographen das Reflexionsvermögen aufzunehmen, da die

* H. Rubens, Berl. Ber. 1915, S. 4.

Ausschläge des Mikroradiometers im Grundspektrum im Maximum bei 2 mm Spaltbreite 20 Skalenteile betrugen, im Mittel nicht mehr als 8 Skalenteile; ich konnte also nicht 1 bis 2% dieser Strahlung messen. Die Rubensschen Werte wurden graphisch aufgetragen und die Werte für die dazwischenliegenden Wellenlängen an der aufgetragenen Kurve abgelesen. Die Kurve (Fig. 6) zeigt den Verlauf des Reflexionsvermögens von Steinsalz nach den Messungen von Rubens.

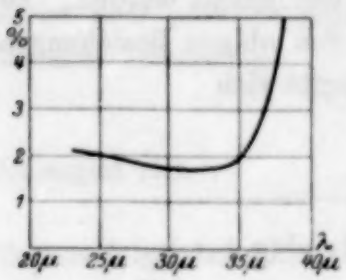


Fig. 6.

Um χ zu berechnen, braucht man nach (4) auch noch den Brechungsindex n. Dieser läßt sich aus den Werten für das Reflexionsvermögen berechnen unter Vernachlässigung von χ^2:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2.$$

χ ergab sich dann auch als so klein, daß diese Vernachlässigung gerechtfertigt war. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Werte von χ, die aus der Rechnung resultieren.

Tabelle 1. $\chi \cdot 10^3$.

λ in μ	Berechnet aus (4) für $d_1 = 346\,\mu$	Berechnet aus (4) für $d_2 = 181\,\mu$	Berechnet aus (4) für $d_3 = 55\,\mu$
23	1,8	2,0	4,0
24	2,7	2,3	4,3
25	3,5	3,8	5,3
26	4,6	5,3	6,9
27	6,4	7,9	8,7
28	8,9	11,1	12,9
29	13,3	15,7	18,6
30	—	22,0	26,8
31	—	31,0	36,0
32	—	50,0	46,8
33	—	—	58,2
34	—	—	73,6
35	—	—	88,0
36	—	—	107
37	—	—	134
38	—	—	—

χ ist sehr klein; es ist höchstens von der Größenordnung 10^{-1}. Der Extinktionskoeffizient sollte innerhalb der Fehlergrenzen denselben Wert haben für alle Schichtdicken; es tritt jedoch in den Werten ein Gang auf, mit abnehmender Dicke nimmt χ zu. Dieser Gang läßt sich dadurch erklären, daß infolge des mangelhaften Politurzustandes der dünneren Platten

ein Strahlungsverlust durch diffuse Reflexion an der rauhen Oberfläche auftritt. Dadurch ergibt sich $\mathfrak{D}$ als zu klein, also χ als zu groß. Fügt man zur Kompensation dieser diffusen Reflexion 5 % der Durchlässigkeit zu und berechnet dann χ, so ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung.

In der folgenden Tabelle 2 ist diese Korrektion auf Strahlungsverlust durch diffuse Reflexion durchgeführt. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung jetzt ganz befriedigend.

Tabelle 2. $\chi \cdot 10^3$.

λ in μ	R	n	$\mathfrak{D}_1$	$\chi_1 \cdot 10^3$	$\mathfrak{D}_2$	$\chi_2 \cdot 10^3$	$\mathfrak{D}_3$	$\chi_3 \cdot 10^3$
23	0,0210	1,340	0,685	1,8	0,785	1,5	0,865	1,6
24	0,0205	1,334	0,590	2,7	0,735	2,3	0,850	2,3
25	0,0200	1,330	0,525	3,5	0,680	3,2	0,830	3,4
26	0,0194	1,324	0,445	4,6	0,610	4,6	0,800	4,9
27	0,0190	1,321	0,345	6,4	0,495	7,3	0,770	6,4
28	0,0185	1,315	0,243	8,8	0,393	10,4	0,700	10,8
29	0,0180	1,310	0,132	13,3	0,283	15,0	0,620	16,4
30	0,0176	1,306	0,000	—	0,181	20,6	0,520	24,3
31	0,0172	1,302	—	—	0,099	30,4	0,433	33,6
32	0,0170	1,299	—	—	0,028	48,9	0,350	44,3
33	0,0170	1,299	—	—	0,000	—	0,275	57,2
34	0,0180	1,310	—	—	—	—	0,215	71,4
35	0,0200	1,330	—	—	—	—	0,168	85,3
36	0,0250	1,376	—	—	—	—	0,122	103
37	0,0350	1,461	—	—	—	—	0,076	130
38	0,0500	—	—	—	—	—	0,000	—

In der Tabelle bedeuten λ die Wellenlänge, R das Reflexionsvermögen, $\mathfrak{D}$ die Durchlässigkeit, n den Brechungsindex und χ den Extinktionskoeffizienten, die Indizes 1, 2, 3 bezeichnen bzw. die Platten von den Dicken: $d_1 = 346\,\mu$, $d_2 = 181\,\mu$, $d_3 = 55\,\mu$.

Die folgende Tabelle 3 enthält die Werte für χ, die man aus der Mittelwertbildung der obigen drei Werte erhält. Es wurde dabei den Werten, die aus den Beobachtungen an der dicksten Platte hervorgehen, doppeltes Gewicht beigelegt, weil diese Platte in dem besten Politurzustand war, so daß die einfallende Strahlung nur durch Reflexion, nicht auch durch Streuung geschwächt wurde.

$\Delta\chi$ bedeutet den mittleren Fehler der Abweichungen der beobachteten Werte von dem Mittelwert; in der letzten Spalte ist der prozentuale Fehler angegeben. Der Fehler für die angegebenen Konstanten geht demnach im Mittel nicht über 5 % hinaus. Von 33 μ an sind die Werte nur aus der Beobachtungsreihe an der 55 μ dicken Platte entnommen.

Wie man aber aus der graphischen Darstellung in Fig. 7 sieht, passen sich diese Punkte auch gut der Kurve an, die man durch die übrigen Punkte ziehen kann. Sie sind also in guter Übereinstimmung mit denjenigen Werten, die durch Mittelwertsbildung aus drei verschiedenen Beobachtungen gewonnen wurden.

Tabelle 3.

λ in μ	$\chi \cdot 10^3$	$\Delta\chi \cdot 10^3$	Abweichung %
23	1,6	0,09	6
24	2,4	0,13	6
25	3,4	0,07	2
26	4,7	0,23	5
27	6,6	0,22	3
28	9,7	0,50	5
29	14,5	0,75	6
30	22	1,8	8
31	32	1,6	5
32	47	2,3	5
33	57	—	—
34	71	—	—
35	85	—	—
36	103	—	—
37	130	—	—

Wie man aus den Tabellen sieht, ist der Extinktionskoeffizient in dem betrachteten Spektralbereich noch ziemlich klein trotz der auch in geringen Schichtdicken schon beträchtlichen Absorption. Er nimmt allerdings von 23 bis 37 μ um fast zwei Zehnerpotenzen zu, und die Kurve zeigt in diesem Gebiet einen exponentiellen Anstieg. Doch bleibt χ immer noch so klein, daß die Vernachlässigung von χ^2 bei der Berechnung von n aus R durchaus gerechtfertigt war.

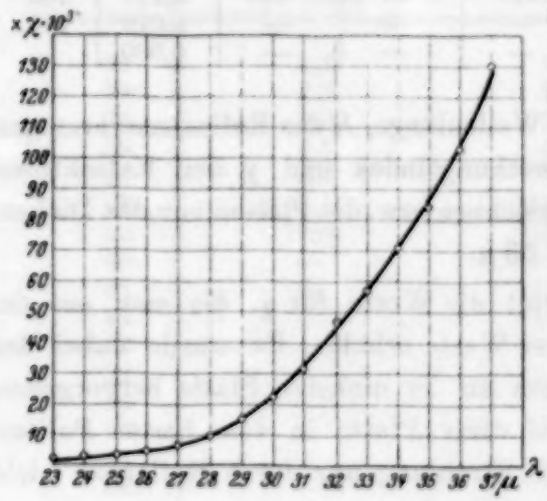


Fig. 7.

Aus den angegebenen Zahlen für den Extinktionskoeffizienten von Steinsalz geht hervor, daß man in solchen Dünnschliffen ein gutes Material hat, um langwellige Strahlung unterhalb von 40 μ aus dem Strahlengang auszufiltern. Es läßt sich ohne weiteres berechnen, wie dick man eine Steinsalzplatte wählen muß, um zum Beispiel Strahlung oberhalb von 30 μ nicht mehr in das Empfangsinstrument treten zu lassen.

Reflexionsvermögen von Flußspat. Zur spektralen Vorzerlegung wurde, wie oben angegeben, eine einmalige Reflexion an einem Flußspathohlspiegel benutzt. Es ist daher von Interesse, das Verhalten von Flußspat in diesem Spektralgebiet zu kennen. Nach der Bornschen Gittertheorie* müßte der Flußspat, der im regulären System kristallisiert, eine einzige Eigenwellenlänge im Ultraroten besitzen. Daraus folgt, daß das Reflexionsvermögen von Flußspat für ultrarote Strahlung nur ein Maximum haben dürfte. Damit ist in guter Übereinstimmung, daß Paschen** aus seinen Dispersionsmessungen an Flußspat eine Eigenwellenlänge berechnete. Er ermittelte aus seinen Messungen die Konstanten einer Dispersionsgleichung von der Form

$$n^2 - a^2 = -\frac{M_1}{\lambda_1^2 - \lambda^2} + \frac{M_2}{\lambda_2^2 - \lambda^2}$$

und fand

$$\lambda_2 = 35{,}475\,\mu.$$

Rubens und Hettner*** haben nun eine Bestimmung des Reflexionsvermögens von Flußspat mit spektral zerlegter Strahlung gemacht. Sie benutzten zur Zerlegung der Strahlung ein Drahtgitter von 0,3716 mm Gitterkonstante. Die Spaltbreite der Spektrometerspalte betrug 1 mm. Als Empfangsinstrument diente ein offenes Mikroradiometer, da sie keinen Fensterverschluß kannten, der in diesem Spektralbereich genügend durchlässig gewesen wäre. Sie fanden zwei Maxima des Reflexionsvermögens entgegen der Theorie; das erste zwischen 26 und 27 μ, das zweite bei 32 μ.

Um nun zu entscheiden, ob das erste Reflexionsmaximum reell ist, habe ich die Messung an Flußspat unter günstigeren Versuchsbedingungen wiederholt.

Apparatur. Die Apparatur war dieselbe, wie sie oben beschrieben ist. Die Breite der Spektrometerspalte betrug 2 mm. Die Dispersion dieser Apparatur stimmt also mit der Rubensschen im wesentlichen überein. Das Mikroradiometerfenster war durch eine 1 mm dicke Paraffinplatte verschlossen.

Um die Reflexion an Flußspat mit der an einem oberflächenversilberten Spiegel, dessen Reflexionsvermögen = 100 gesetzt wurde, vergleichen zu können, war folgende Einrichtung getroffen:

Aus dem Spalt *Sp* (siehe Fig. 8) des Spektrometers trat die Strahlung aus und fiel auf eine ebene, klare, 5 mm dicke Flußspatplatte *P* auf, die

* M. Born, Berl. Ber. 1918, S. 607.
** F. Paschen, Wied. Ann. **53**, 817, 1893.
*** H. Rubens und G. Hettner, Berl. Ber. 1916, S. 167.

durch eine Feder fest an eine Blende gedrückt wurde. Das reflektierte Licht fiel auf einen zu P parallelen, oberflächenversilberten, ebenen Spiegel S, der fest auf eine Platte montiert war, deren Neigung durch drei Stellschrauben verändert werden konnte, so daß S zu P parallel justiert werden konnte. Von S fiel dann das reflektierte Licht auf den Flußspathohlspiegel, der die Strahlung auf das Thermoelement konzentrierte. Die Flußspatplatte P konnte mit einem oberflächenversilberten, ebenen Spiegel vertauscht werden, so daß man das Reflexionsvermögen beider Medien vergleichen konnte. Die beiden Spiegel waren fest auf einer Platte mit Träger montiert, die mit Hilfe eines Fußes hinter dem zweiten Spektrometerspalt aufgestellt wurde, nachdem P und S mit Hilfe eines Autokollimationsfernrohres zueinander parallel einjustiert waren. Ich hatte mich außerdem davon überzeugt, daß die Feder die Flußspatplatte bzw. den Silberspiegel, die natürlich gleich dick sein mußten, so fest andrückte, daß nach einer Vertauschung die Spiegel wieder in genau die gleiche Lage kamen. Der Neigungswinkel von P und S gegen die Einfallsrichtung der Strahlung war so gewählt, daß der Inzidenzwinkel ungefähr 20° betrug; für diesen Winkel weicht das Reflexionsvermögen noch nicht wesentlich von dem bei senkrechter Inzidenz ab.

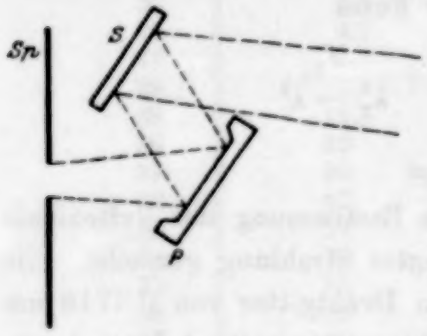


Fig. 8.

Die Meßpunkte lagen in 5′ Abstand, so daß auf eine Spaltbreite drei Meßpunkte entfielen. Die Messung des Reflexionsvermögens geschah folgendermaßen: Es wurden für etwa sechs Spektrometereinstellungen die Ausschläge bei Reflexion an der Flußspatplatte bestimmt, dann für dieselben Spektrometerstellungen die Ausschläge bei Reflexion am Silberspiegel. Der Quotient der Ausschläge ergibt das Reflexionsvermögen. Auf diese Weise wurde das Spektrum von 20 bis 38 μ für das rechte und linke Beugungsspektrum durchgemessen und der Mittelwert aus den auf beiden Seiten erhaltenen Werten gebildet. In dem Gebiet zwischen 26 und 30 μ wurden zehn Meßreihen ausgeführt, um die Frage zu entscheiden, ob das Reflexionsvermögen des Flußspats hier ein Maximum besitzt oder nicht.

Da sich der Flußspathohlspiegel immer im Strahlengang befand, so hätte sich eine Einsenkung im Reflexionsvermögen schon im Grundspektrum bemerkbar machen müssen. Eine Schwierigkeit bei den Messungen

besteht ferner darin, daß so zahlreiche Absorptionsstreifen von Wasserdampf im Grundspektrum auftreten. Bei der Quotientenbildung heben sich zwar die Einwirkungen dieser Minima in erster Ordnung heraus, aber Fehler zweiter Ordnung bleiben doch zurück.

Resultat der Messungen am Flußspat. Die folgende Kurve (Fig. 9) stellt das Ergebnis der Messungen dar; die einzelnen Kurvenpunkte sind gewonnen aus den oben genannten Mittelwerten; in dem kritischen Gebiet zwischen 26 und 30 μ sind diese Mittelwerte also aus zehn Werten gebildet. Als Abszissen sind wieder die Beugungswinkel aufgetragen, als Ordinaten das prozentische Reflexionsvermögen. Die

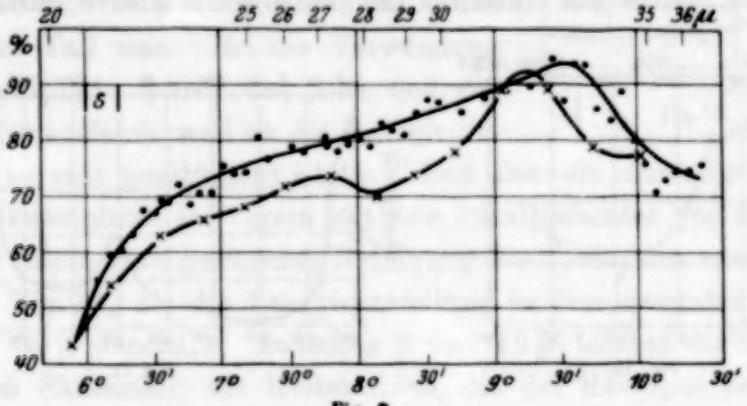


Fig. 9.

Kurve mit den Kreuzen ist den Angaben von Rubens und Hettner entnommen; sie finden das Reflexionsvermögen fast im ganzen Gebiet etwas kleiner. Bei ihnen ist das erste Reflexionsmaximum allerdings auch nicht sehr ausgeprägt und die folgende Einsenkung ziemlich flach.

Das Reflexionsvermögen steigt von kurzen Wellen her sehr stark an; von etwa 23 μ an wird die Steigung aber sehr viel geringer; das Reflexionsvermögen steigt bis auf 94 % und nimmt dann allmählich ab. Der Abfall der Kurve nach größeren Wellenlängen hin ist sanfter als nach kürzeren Wellenlängen. Das Maximum der Kurve wird erreicht bei etwa 32,8 μ, was gut übereinstimmt mit der Rubensschen Angabe von 32,0 μ. Die Angabe über die Lage des Maximums kann nicht sehr genau sein, weil der Anstieg der Kurve sehr langsam ist und das Maximum ziemlich ausgedehnt. Überhaupt ist die Breite des Gebiets selektiver Reflexion sehr auffallend. Von einem Maximum zwischen 26 und 27 μ ist nach diesen Messungen nichts zu bemerken; es ist also zu schließen, daß es ein solches nicht gibt. Nun erstreckt sich aber im Grundspektrum zwischen 28 und 29 μ eine tiefe Einsenkung in der Energiekurve, deren Minimum bei 28,4 μ liegt. Da sich ja der Flußspathohlspiegel immer im

Strahlengang befand, so wäre es möglich, daß diese Einsenkung von einem Minimum des Reflexionsvermögens des Flußspats herrührte. Wenn das von Rubens und Hettner angegebene Reflexionsmaximum zwischen 26 und 27 μ reell ist, so wäre zwischen 27 und 29 μ eine derartige Einsenkung zu erwarten.

Um nun zu prüfen, ob diese Einsenkung in der Energieverteilungskurve auch auftritt, wenn aller Flußspat aus dem Strahlengang entfernt ist, wurde der Flußspathohlspiegel durch einen Silberhohlspiegel von 22 cm Brennweite und 11,8 cm Öffnung ersetzt.

Um die auffallende Strahlung von den kurzwelligen Bestandteilen zu reinigen, wurde ein Rußfilter und ein 0,6 mm dickes Paraffinfilter in

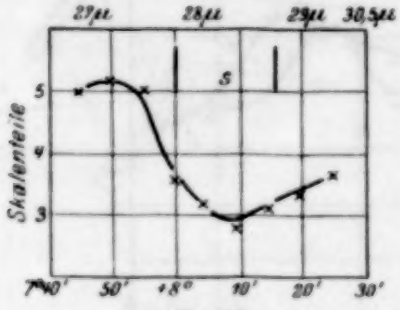


Fig. 10.

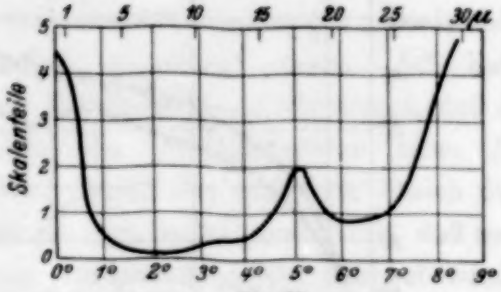


Fig. 11.

den Strahlengang gebracht. Dann betrugen die kurzwelligen Verunreinigungen in dem Spektralgebiet zwischen 26 und 30 μ im Mittel noch 30 %, wie durch Einschalten einer Steinsalzplatte von 2 mm Dicke festgestellt wurde, die bei 20 μ noch ganz gut durchlässig ist. Die Reinigung des Spektrums, die man auf diese Weise erzielt, entspricht der, die man durch Anwendung von Reststrahlen erreichen kann.

Die Messungen ergaben nun, daß die Einsenkung in der Energieverteilungskurve bei 28,4 μ auch auftritt, wenn kein Flußspat im Strahlengang befindlich ist, wie die Darstellung in Fig. 10 zeigt.

Die Kurve zeigt die Energieverteilung im Spektrum zwischen 27 und 29 μ, wenn die Strahlung durch Paraffin und Ruß gefiltert und an einem Silberhohlspiegel reflektiert war. Die Wasserdampfbande bei 28,4 μ tritt deutlich hervor; ihre Existenz an dieser Stelle ist damit bewiesen.

Andererseits traten bei diesen Messungen Schwankungen im Verlauf der Kurve auf, die das Reflexionsvermögen darstellt. Diese Störungen erschienen allerdings bei verschiedenen Meßreihen an verschiedenen Stellen des Spektrums; sie waren also nicht reproduzierbar. Es wurde aber dadurch doch keine völlige Klarheit über den Verlauf des Reflexionsvermögens von Flußspat erzielt.

Um nun eine endgültige Entscheidung zu treffen, wurde folgendes Hilfsmittel angewandt, um allein den Spektralbereich zwischen 26 und 30 μ auszublenden und den übrigen Teil der Strahlung möglichst zu schwächen. Der feste ebene Silberspiegel wurde nämlich durch eine ebene Kalkspatplatte ersetzt. Kalkspat besitzt für den ordentlichen Strahl eine Reststrahlenwellenlänge von 30,2 μ und für den außerordentlichen Strahl von 28 μ*. Bei 26 μ beträgt das Reflexionsvermögen etwa 50 %, ein Wert, den es bei etwa 33 μ wieder erreicht. Diese Substanz eignet sich also außerordentlich gut zur Vorzerlegung des Spektrums, wenn man hauptsächlich den Bereich zwischen 26 und 30 μ untersuchen will, wie das hier der Fall war. Bei der Verwendung der Kalkspatplatte wurde das Ruß- und das Paraffinfilter entfernt, weil sie die Energie der Strahlung zu sehr geschwächt hätten. Daß aber die einmalige Reflexion an der Kalkspatplatte im Verein mit dem Paraffinfenster vor dem Mikroradiometer allein eine genügende Reinigung des Spektrums erzielen, zeigt die Kurve Fig. 11, die die Energieverteilung in dem gesamten Spektrum von 1 bis 30 μ darstellt. Zwischen 3 und 15 μ bleiben die Ausschläge unter einem Skalenteil; die Reststrahlen, die der Kalkspat bei 6,5, 6,7 und 11,3 μ besitzt, werden von der selektiven Absorption des Paraffins, die in diesen Gebieten nach den obigen Angaben groß ist, vollkommen fortgenommen. Nur von dem Reflexionsmaximum des ordentlichen Strahles bei 14,2 μ bleibt etwas übrig, wie die Figur erkennen läßt. Der eigentliche Anstieg der Energiekurve beginnt erst bei etwa 26 μ. Man ersieht aus dieser Messung einmal die gute Eignung des Kalkspats zur Vorzerlegung des Spektrums für den gewünschten Zweck, andererseits aber auch, wie gute Eigenschaften das Paraffin als Filter im langwelligen Ultrarot besitzt.

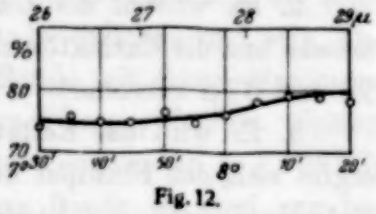


Fig. 12.

Die Messung des Reflexionsvermögens des Flußspats wurde nun nach derselben Methode, wie oben angegeben, durchgeführt. Als Resultat ergab sich, daß keine Spur eines Reflexionsmaximums des Flußspats zwischen 26 und 27 μ zu entdecken ist, wie die graphische Darstellung in Fig. 12 beweist.

Der Flußspat besitzt demnach also nur ein Reflexionsmaximum bei 32,8 μ entsprechend den Forderungen der Theorie.

---

* H. Rubens und Th. Liebisch, Berl. Ber. 1919, S. 209.

Zusammenfassung. Zusammenfassend läßt sich also über die Resultate der Arbeit sagen:

1. Im Paraffin ist ein Material gefunden, das wegen seiner guten Durchlässigkeit von etwa 20 μ an nach längeren Wellen hin sich ausgezeichnet als Fensterverschluß des Mikroradiometers im langwelligen Ultrarot eignet; es ist gasdicht und filtert außerdem wegen seiner selektiven Absorption im kurzwelligen bis etwa 16 μ diesen Wellenlängenbereich aus der Gesamtstrahlung aus.

2. Es werden die Durchlässigkeiten von Steinsalzdünnschliffen gemessen und die Extinktionskoeffizienten des Steinsalzes im Gebiet zwischen 20 und 37 μ berechnet.

3. Es wird das Reflexionsvermögen von Flußspat gemessen; und es ergibt sich, daß Flußspat der Theorie entsprechend nur ein Maximum des Reflexionsvermögens besitzt bei 32,8 μ. Die Angaben früherer Beobachter, die zwei Maxima der Reflexion gefunden hatten, das erste zwischen 26 und 27 μ, das zweite bei 32,0 μ, werden nicht bestätigt. Zwischen 26 und 30 μ steigt das Reflexionsvermögen gleichmäßig an; es ließ sich hier kein Extremum feststellen.

Zum Schluß möchte ich meinen aufrichtigen Dank Herrn Dr. Czerny aussprechen, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, und der sie durch sein reges Interesse und wertvollste Ratschläge in hohem Maße förderte.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität.

Über die NaCl-Phosphore mit Cu^{I}-Zusatz.

Von **Magdalene Forró**, z. Z. in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1929.)

Die Arbeit enthält eine Teiluntersuchung über die Absorptionsbanden der Alkalihalogenidphosphore.

§ 1. Aufgabe. Smakula* hat in seiner Dissertation u. a. die Herstellung eines NaCl-Phosphors mit Cu^{I}-Zusatz beschrieben und sein Absorptionsspektrum ausgemessen. Er hat eine Bande mit einem Maximum bei 255 mμ und einer Halbwertsbreite von etwa 30 mμ gefunden. Später hat Mac Mahon** den Phosphor bei tiefer Temperatur (— 193° C) untersucht und die von Smakula beschriebene Bande in zwei eng benachbarte Teilbanden auflösen können. Weiter hat Mac Mahon festgestellt, daß Natriumchloridphosphore mit hohem Kupferzusatz (Größenordnung 1,0 % im Schmelzfluß) eine schlechte Haltbarkeit besitzen.

Die vorliegende Arbeit setzt die Untersuchungen von Mac Mahon in zwei Richtungen fort. Sie stellt zunächst fest, wie sich das Absorptionsspektrum bei hohen Temperaturen verändert (bis 500° C), außerdem sucht die Arbeit zu entscheiden, ob der kupferhaltige NaCl-Phosphor auch bei kleinem Cu^{I}-Gehalt eine schlechte Haltbarkeit zeigt, sobald man den Phosphor größeren Beanspruchungen (Temperaturwechsel, lange Lagerzeit) unterwirft. Das Ergebnis sei gleich hier erwähnt: die Haltbarkeit des Phosphors geringer Konzentration ist völlig einwandfrei, auch die Haltbarkeit des Phosphors hoher Konzentration ist besser, als Mac Mahon nach seinen Versuchen annehmen mußte.

§ 2. Versuchsanordnung. Der optische Teil der Versuchsanordnung bestand in üblicher Weise aus einem Monochromator mit doppelter spektraler Zerlegung und lichtelektrischen Zellen. Die Messungen bei tiefer Temperatur wurden in einem evakuierbaren Kühltopf ausgeführt, wie er schon in der Dissertation von Lorenz*** beschrieben worden ist. Zur Erzeugung der hohen Temperaturen diente ein elektrischer Ofen von 9,5 cm Länge. Meß- und Vergleichskristall waren in einem Halter aus Kupfer in der Mitte des Ofens untergebracht und mittels einer Bajonettvorrichtung fest eingeklemmt. Der Ofen wurde anfänglich beiderseits

* A. Smakula, ZS. f. Phys. **45**, 1, 1927.
** A. M. Mac Mahon, ebenda **52**, 336, 1928.
*** H. Lorenz, ebenda **46**, 558, 1928.

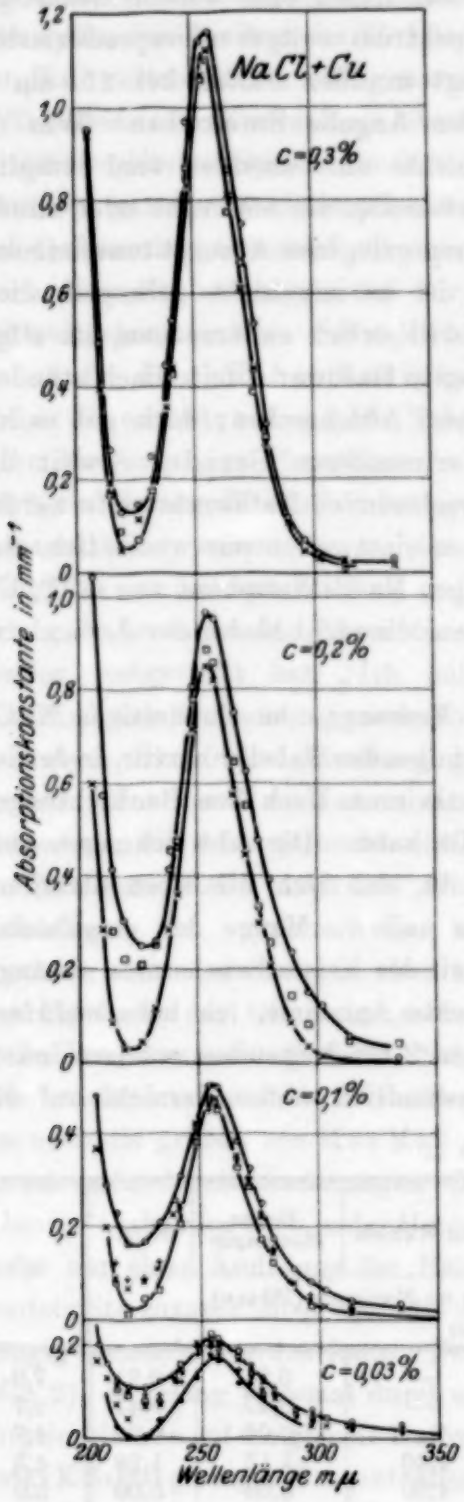
durch Quarzglasfenster verschlossen, doch erhielten die Fenster regelmäßig einen störenden Beschlag durch Metalloxyde, es blieb schließlich nichts anderes übrig, als die Fenster ganz fortzulassen; nennenswerte Störungen der Temperaturmessung waren dadurch nicht zu befürchten, da das Kupfer-Konstantan-Thermoelement unmittelbar an die Kristalle herangebracht werden konnte. Der erwähnte Vergleichskristall diente zur Ausschaltung der Reflexionsverluste. In dem vorliegenden Falle konnte unbedenklich natürliches NaCl verwendet werden. Im allgemeinen muß man bei der Auswahl eines geeigneten Vergleichskristalles mit großer Vorsicht verfahren; es genügt keineswegs, einen Kristall zu nehmen, der bei gleichem oder angenähert gleichem Brechungsindex wie der Meßkristall im untersuchten Wellenlängenbereich frei von Absorption ist, denn die Absorptionsbanden rücken bei Temperatursteigerung oft unerwartet rasch nach längeren Wellen vor.

§ 3. Die Haltbarkeit der NaCl-Phosphore bei kleinem Cu^I-Zusatz. Die Kristalle habe ich größtenteils neu hergestellt, nur einige wenige den sorgfältig aufbewahrten Stücken früherer Untersuchungen entnommen. Die Konzentrationsangaben des Cu^I-Zusatzes bedeuten die zugefügte Cu-Metallmenge in Gramm gemessen zu 100 g des NaCl im Schmelzfluß. Es wurde stets einwertiges Cu, d.h. Cuproverbindungen genommen*. Die Kristalle wurden im allgemeinen als Blöcke von etwa 4 cm Durchmesser hergestellt, überwiegend in Form großer Einkristalle, denn gut ausgebildete Kristalle sind für die bequeme Herstellung der oft recht dünnen Meßstücke (Plattengröße meist 1 cm^2, Dicke zwischen 0,5 und 2,0 mm) unerläßlich; die Herstellungsdauer der einzelnen Kristallblöcke lag etwa zwischen 2 bis 3 Stunden. Fig. 1 zeigt Messungen an vier Phosphoren verschiedener Konzentration zwischen 0,03 und 0,3 % Cu^I, alle Messungen sind in gleichem Maße eingezeichnet. Die in den frisch hergestellten Kristallen (Alter 1 Tag) ausgeführten Messungen sind mit kleinen Kreisen eingetragen. Die gleichen Kristalle wurden dann mehrere Stunden lang auf 600° C erhitzt und dann rasch abgeschreckt**; diese Messungen finden sich mit Kreuzen eingetragen. Dann habe ich die Messungen nach etlichen Wochen wiederholt, eingezeichnet sind die nach 6 bis

* Schon in der ersten Arbeit über Cu-Phosphore von Smakula wurde immer Cu in seiner einwertigen Modifikation zur Züchtung der Kristalle verwendet. Die Annahme von Fromherz und Menschik [ZS. f. phys. Chem. (B) 1, 1929], daß Smakula Cuprisalze verwendet hat, trifft nicht zu.

** Merkwürdigerweise blieb der Einfluß der Wärmebehandlung aus, wenn die Abschreckung durch stundenlange, langsame Abkühlung ersetzt wurde.

7 Wochen Pause ausgeführten. Auch habe ich nach dieser mehrwöchentlichen Dauer Stücke untersucht, die nicht am ersten Tage durchgemessen



Kristall Nr. Fo. 6. Kristalldicke 0,8 mm.
$c = 0{,}3\,\%$.
○ Einen Tag alt (Mess. 33).
× Eine Stunde auf 600° C erhitzt (Mess. 34).
□ Nach 7 Wochen (Mess. 54).

Kristall Nr. 1080. Kristalldicke 1,65 mm.
$c = 0{,}2\,\%$.
○ Kristall von Smakula herrührend (Mess. 38).
× Eine Stunde auf 600° C erhitzt (Mess. 40).
● Nach 6 Wochen (Mess. 44).

Kristall Nr. Fo. 7. Kristalldicke 1,7 mm.
$c = 0{,}1\,\%$.
○ Einen Tag alt (Mess. 35).
× Eine Stunde auf 600° C erhitzt (Mess. 36).
□ Nach 7 Wochen (Mess. 53).
+ Unbehandeltes Stück n. 7 Wochen (Mess. 55).

Kristall Nr. Fo. 9. Kristalldicke 1,75 mm.
$c = 0{,}03\,\%$.
○ Einen Tag alt (Mess. 42).
× Eine Stunde auf 600° C erhitzt (Mess. 43).
□ Nach 6 Wochen (Mess. 45).
● Eine Stunde auf 600° C erhitzt (Mess. 46).
+ Unbehandeltes Stück n. 7 Wochen (Mess. 56).

Fig. 1.

und nicht einer Wärmebehandlung unterworfen waren. Endlich habe ich die 6 oder 7 Wochen alten Kristalle noch einmal stundenlang auf 600° erhitzt und dann abgekühlt. Trotz dieser sehr verschiedenartigen Vorgeschichte bleibt das Absorptionsspektrum weitgehend reproduzierbar. Das Maximum der breiten Bande liegt in allen Fällen bei 255 mμ in bester Übereinstimmung mit der ersten Angabe Smakulas. Was die Kristalle mit verschiedener Vorgeschichte unterscheidet, sind lediglich geringfügige Änderungen der Halbwertsbreite, die mit mehr oder minder vollkommener Ausbildung des bei 225 mμ gelegenen Absorptionsminimums einhergehen. Trotz vieler Versuche ist es mir nicht gelungen, diese Änderung der Bandenhalbwertsbreite willkürlich zu erzeugen, im allgemeinen bekam ich allerdings die geringste Halbwertsbreite nach stundenlangem Erhitzen auf 600° C und raschem Abschrecken; doch gab es hin und wieder auch Ausnahmen ohne erkennbaren Grund. Soweit der Tatbestand. Auf die Bedeutung der wechselnden Halbwertsbreite werden wir in § 5 zurückkommen. Hier ist es einstweilen nur wesentlich, daß die Absorptionsbanden des kupferhaltigen NaCl-Phosphors von 0,3 % Cu^{I} abwärts eine Reproduzierbarkeit besitzen, die nicht hinter der der anderen Alkalihalogenidphosphore zurücksteht.

Die gute Reproduzierbarkeit der Messungen an Cu^{I}-haltigen NaCl-Phosphoren geht weiterhin aus der hier folgenden Tabelle hervor, in der ich die Absorptionskonstanten im Bandenmaximum nach den Beobachtungen verschiedener Autoren zusammengestellt habe. Die Abweichungen sind überraschend gering, wenn man bedenkt, daß sich die Konzentrationsangaben auf den Schmelzfluß beziehen und die Menge der eingebauten Cu^{I}-Ionen sicher von der Geschwindigkeit des Kristallwachstums abhängt. Dies ist keineswegs eine ad hoc gemachte Annahme, ich habe mehrfach Kristalle nicht in der normalen Zeit von 2 bis 3 Stunden, sondern innerhalb 10 Minuten hergestellt, selbstverständlich unter Verzicht auf die

Tabelle 1.

Konzentration (C)	Smakula	Smakulas Kristall bei Mac Mahon	Mac Mahon	Eigene Messungen	Mittel	$\varkappa/c$
	Absorptionskonstante im Maximum (255 mμ) ($\varkappa$)					
0,03	—	—	—	0,21	0,21	7,0
0,10	—	—	—	0,47	0,47	4,7
0,20	0,97	—	—	0,90	0,94	4,7
0,30	1,40	1,20	1,40	1,13	1,28	4.3
1,00	5,40	4,60	4,50	5,50	5,00	5,0
					Mittel	5,1

Bildung großer Einkristalle. Diese rasch gezüchteten Phosphore wiesen in der Tat rund 50 % höhere Absorptionskonstanten auf als langsam gezüchtete Kristalle gleicher Schmelzflußkonzentration. Die Gestalt der Absorptionsbanden war im übrigen nach Lage des Maximums und Größe der Halbwertsbreite so völlig normal, daß die Wiedergabe der Messungen in Tabellen- oder Kurvenform überflüssig ist. Die Tabelle enthält ferner in der vorletzten Spalte die Mittelwerte der für verschiedene Konzentrationen gemessenen Absorptionskonstanten. Diese Mittelwerte erwiesen sich der benutzten Schmelzflußkonzentration recht befriedigend proportional. Auch diese Zahlen zeigen, daß wir es bei Cu^{I}-haltigen NaCl-Phosphoren mit weitgehend stabilen und reproduzierbaren Mischkristallen zu tun haben.

§ 4. Die Unbeständigkeit der Absorptionsbanden bei hoher Konzentration. Die Tabelle 1 enthält in der letzten Horizontalreihe Messungen an Phosphoren mit 1,0 % Cu^{I}-Zusatz; Kristalle derartiger Konzentration waren es, an denen Mac Mahon die erheblichen, zeitlichen Änderungen der Absorptionsbanden festgestellt hat. Ich habe Mac Mahons Beobachtung wiederholt und als vollkommen zutreffend gefunden. Nur hat Mac Mahon eines übersehen: die Absorptionskonstante im Maximum bleibt auch bei alten Kristallen die gleiche wie bei frischen. Das sieht man deutlich aus Fig. 2, in der ich einige meiner Meßreihen zusammengestellt habe. Das brachte mich auf die Vermutung, das auch die großen von Mac Mahon zuerst gefundenen Änderungen der Absorptionsbanden auch in der Hauptsache nur einer Änderung der Halbwertsbreite zuzuschreiben sind, die durch geeignete Wärmebehandlung rückgängig gemacht werden kann. Der Versuch gab dieser Vermutung recht (Fig. 2); es gelang jedesmal durch einstündiges Erhitzen auf 400° C, die Absorptionsbande auf die gleiche Halbwertsbreite zurückzubringen, wie sie ein guter Kristall geringer Konzentration besitzt. Man beachte die mit + -Zeichen eingetragene Kurve (3). Mac Mahon hatte die zeitliche Unbeständigkeit

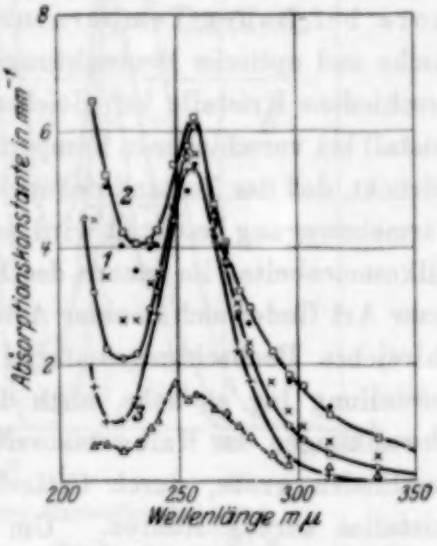


Fig. 2. Reversible und irreversible Änderungen des Absorptionsspektrums eines Phosphors hoher Konzentration.

Kristall Nr. Fo. 4. Dicke 0,51 mm.

○ Einen Tag alt (Mess. 22).
× Nach 4 Tagen (Mess. 22b).
□ Nach 14 Tagen (Mess. 41).
● Nach 2 Monaten (Mess. 60).
+ Auf 400° C eine Stunde erhitzt (Mess. 61).
△ Auf 600° C eine Stunde erhitzt (Mess. 29).

des Absorptionsspektrums auf eine irreversible Entmischung des Mischkristalls zurückführen wollen, dies ist nach meinen Messungen, die die Änderung als reversibel erwiesen haben, nicht mehr notwendig, trotzdem war es vollkommen berechtigt, daß Mac Mahon die Möglichkeit der irreversiblen Entmischung zur Diskussion stellte, denn diese Erscheinung tritt tatsächlich auf, sobald man den hochkonzentrierten Kristall etliche Stunden auf 600° C erwärmt. Dann werden die Absorptionszentren wirklich zerstört; ich habe mit △-Zeichen das dann noch verbleibende, ziemlich unregelmäßig verlaufende Absorptionsspektrum eingezeichnet. Der von Mac Mahon angenommene irreversible Zerfall kommt also in der Tat bei hohen Konzentrationen vor, jedoch nicht so leicht, wie man nach Mac Mahons Befunden befürchten mußte.

§ 5. Die Absorptionsbanden der Cu'-haltigen NaCl-Phosphore bei hoher Temperatur bis zu 500° C. Zahlreiche lichtelektrische und optische Beobachtungen an Kristallen sprechen dafür, daß sich verschiedene Kristalle bei gleicher Außentemperatur wie ein und derselbe Kristall bei verschiedenen Temperaturen verhalten können, oder anders ausgedrückt, daß der Zustand der molekularen Unordnung nicht nur durch die Wärmebewegung bestimmt wird, sondern durch mehr oder minder große Unvollkommenheiten im Innern des Kristallbaues. Die ersten Beobachtungen dieser Art finden sich in einer Arbeit von Flechsig*, doch ist inzwischen zahlreiches Beobachtungsmaterial gefunden worden. Im Sinne dieser Vorstellung lag es nahe, auch die in Fig. 1 ersichtlichen individuellen Schwankungen der Halbwertsbreite nach verschiedener Vorgeschichte auf verschieden große, durch Gitterfehler bedingte „Innentemperatur" des Kristalles zurückzuführen. Um diese Vorstellung näher zu verfolgen, habe ich Mac Mahons Untersuchungen über den Temperatureinfluß auf Gestalt und Höhe der Absorptionsbanden nach oben hin bis zu Temperaturen von etwa 500° C ergänzt. Die Fig. 3 zeigt in ihrer linken Hälfte drei Messungen an einem Phosphor mit 0,1 % Cu'-Zusatz, der bereits bei Zimmertemperatur die erhebliche Halbwertsbreite von 34 mμ besaß. Man findet bei steigender Temperatur eine deutliche asymmetrische Verbreiterung der Absorptionsbande in Richtung längerer Wellen, gepaart mit einer unerheblichen Erhöhung der maximalen Absorptionskonstante; dabei läßt die Lage der Beobachtungspunkte im Gebiet längerer Wellen keinen Zweifel, daß man es nicht mit einer einheitlichen Bande, sondern mit unaufgelösten Teilbanden zu tun hat.

* W. Flechsig, ZS. f. Phys. **36**, 605, 1926.

In entsprechender Weise bringt die rechte Hälfte der Fig. 3 Messungen an einem NaCl-Kristall mit 0,3 % Cu¹, der bei Zimmertemperatur nur eine Halbwertsbreite von 30 mμ besaß. Die asymmetrische Verbreiterung nach langen Wellen und die nur geringfügige Steigerung der maximalen Absorptionskonstante bleibt auch hier erhalten. An dem gleichen Kristallstück habe ich dann die Messung MacMahons bei — 193° C nachgeprüft und in recht befriedigender Weise bestätigt gefunden. Man sieht

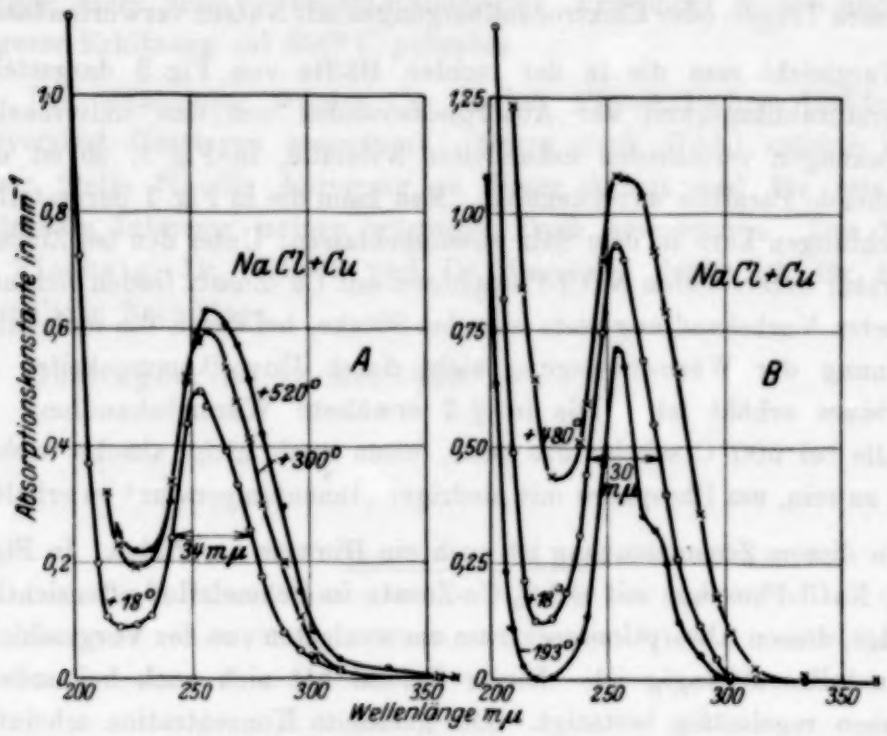


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums.

	Zu A.	Zu B.
Kristall Nr.	Fo. 7	Fo. 6
Konzentration des Cu im Schmelzfluß	0,1 %	0,3 %
Kristalldicke	1,7 mm	1,28 mm

wiederum deutlich den Befund MacMahons, daß die Absorptionsbande des Cu¹ haltigen NaCl-Phosphors aus mindestens zwei Teilbanden besteht, von denen die langwellige mit sinkender Temperatur erheblich an Höhe einbüßt. Erwärmt man den Phosphor von — 193° bis zu 500° C, so dürfte die asymmetrische Verbreiterung nach langen Wellen in der Hauptsache auf eine wachsende Ausbildung dieser langwelligen Bande zurückzuführen sein.

Auffallend ist die weitgehende Temperaturunabhängigkeit der kurzwelligen Teilbande mit dem Maximum bei 255 mμ; die Änderung ihrer maximalen Absorption mit der Temperatur ist geringfügiger, als es bisher

für irgend eine Absorptionsbande gefunden wurde. Das Verhalten dieser Bande bestätigt wiederum die Richtigkeit des in der Dissertation von Lorenz enthaltenen Hinweises, daß die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Absorptionsbanden große individuelle Unterschiede zeigt, so daß man sich sehr vor unzulässigen Verallgemeinerungen hüten muß.

Diese erheblichen Unterschiede der Temperaturabhängigkeit werden sich sicher bei einer späteren Zuordnung der einzelnen Banden zu verschiedenen Träger- oder Elektronenübergängen mit Nutzen verwerten lassen.

Vergleicht man die in der rechten Hälfte von Fig. 3 dargestellte Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbanden mit den individuellen Schwankungen verschieden behandelter Kristalle, in Fig. 1, so ist eine weitgehende Parallele unverkennbar. Man kann die in Fig. 1 dargestellten Beobachtungen kurz in dem Satz zusammenfassen: Unter den bei Zimmertemperatur untersuchten NaCl-Phosphoren mit Cu^1-Zusatz finden sich nach geeigneter Vorbehandlung stets einzelne Stücke, bei denen die molekulare Unordnung der Wärmebewegung nicht durch Unvollkommenheiten des Gitterbaues erhöht ist. Die in § 3 erwähnte Wärmebehandlung der Kristalle bei 600° C scheint das beste, wenn auch nicht absolut sichere Mittel zu sein, um Phosphore mit niedriger „Innentemperatur“ zu erhalten.

In diesem Zusammenhang ist noch ein Hinweis am Platze. In Fig. 1 ist der NaCl-Phosphor mit 0,3 % Cu-Zusatz im Schmelzfluß offensichtlich derjenige, dessen Absorptionsspektrum am wenigsten von der Vorgeschichte des Kristalles abhängig ist. Dieser Befund hat sich auch bei anderen Meßreihen regelmäßig bestätigt. Die genannte Konzentration scheint in der Tat eine Ausnahmestellung im Sinne eines Optimums einzunehmen. Es ist bemerkenswert, daß nach anderen hier im Institut im Gange befindlichen Arbeiten über Ionenleitfähigkeit der Phosphore und ihre Verfärbbarkeit durch Röntgenlicht (Färbbarkeit erster Art) ebenfalls bestimmte Konzentrationsgebiete ausgezeichnet sind.

Zusammenfassung.

1. NaCl-Phosphore mit Cu^1-Zusatz zeigen bei Konzentrationen zwischen 0,03 und 0,3 % eine weitgehende Konstanz und Reproduzierbarkeit der bei 255 mμ gelegenen Absorptionsbande; die individuellen Schwankungen verändern nicht Lage und Höhe des Absorptionsmaximums, sondern nur die Halbwertsbreiten der Banden. Die verschiedenen Halbwertsbreiten sind durch verschieden große Fehler des Gitterbaues („Innentemperatur“) bedingt.

2. Der letztgenannte Schluß stützt sich auf eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums zwischen — 193° und 500° C.

3. NaCl-Phosphore mit 1 % Cu'-Zusatz zeigen zwar die von Mac Mahon gefundene starke zeitliche Änderung des Absorptionsspektrums, doch besteht auch diese lediglich aus einer durch Erhitzung auf 400° C reversiblen Verbreiterung der Bandenhalbwertsbreite. Irreversible Zerstörung eines solchen hochkonzentrierten Phosphors wurde erst nach längerer Erhitzung auf 600° C gefunden.

Die Messungen wurden im Ersten Physikalischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Herrn Prof. Pohl möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein stets förderndes Interesse meinen wärmsten Dank aussprechen. Den Herren Dr. Flechsig, Dr. Hilsch und Dr. Smakula danke ich für manche freundliche Ratschläge.

Göttingen, den 12. Mai 1929.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität, Nr. 13.)

Herstellung von Molekularstrahlen einheitlicher Geschwindigkeit.

Von **Berthold Lammert** in Hamburg*.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Mai 1929.)

Es wird ein Apparat beschrieben, mit dem Hg-Atomstrahlen einheitlicher Geschwindigkeit erzeugt werden. Mit diesen Strahlen wird ein direkter Beweis des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes geliefert.

1. Einleitung. Qualitative Versuche mit Molekularstrahlen erbrachten den ersten direkten Beweis für die Grundanschauungen der kinetischen Gastheorie**. Die erste quantitative Bestimmung mit Molekularstrahlen war die direkte Messung der mittleren thermischen Geschwindigkeit durch Stern***. Bei diesem Versuch fand eine Dispersion der Geschwindigkeiten statt, so daß diese Methode geeignet ist zu einem experimentellen Nachweis des Maxwellschen Verteilungssatzes. Hier soll über die direkte Bestätigung dieses Gesetzes berichtet werden, die sich daraus ergab, daß man Molekularstrahlen von nahezu einheitlicher Geschwindigkeit herstellte und deren Intensitäten miteinander verglich. Solche Strahlen sind für viele Anwendungen der Molekularstrahlmethode erforderlich; z. B. zur Bestimmung der magnetischen Momente von solchen Atomen, die in mehr als zwei magnetische Komponenten aufgespalten werden. Bei diesem Versuch tritt wegen der Abhängigkeit der Ablenkung von der Geschwindigkeit eine wesentliche Verbreiterung des abgelenkten Strahles ein — siehe z. B. das Na-Bild bei Leu**** —, die bei dem Auftreten mehrerer Komponenten ein Vermischen, ein „Verschmieren" der Striche bewirkt. Leu† und Taylor†† weisen bei ihren Versuchen am Bi- bzw. am Li-Atom darauf hin, daß erst Versuche mit Molekularstrahlen einheitlicher Geschwindigkeit die Lösung ihrer Aufgaben bringen können.

---

* Hamburger Dissertation. Vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Göttingen am 16. Februar 1929.

** L. Dunoyer, Le Radium **8**, 142, 1911.

*** ZS. f. Phys. **2**, 49, 1920; **3**, 417, 1920.

**** U. z. M., Nr. 4, ebenda **41**, 555, 1927.

† U. z. M., Nr. 8, ebenda **49**, 498, 1928.

†† U. z. M., Nr. 9, ebenda **52**, 846, 1929.

2. Theorie des Versuchs. Ein naheliegendes Prinzip zur Erzeugung von Molekularstrahlen einheitlicher Geschwindigkeit ist die Methode der Fizeauschen Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit mit Hilfe eines rotierenden Zahnrades*.

Wir denken uns zunächst zwei rotierende Scheiben auf einer gemeinsamen Achse, von denen die eine am Rande einen radial gerichteten kurzen, feinen Schlitz habe. In geringem Abstand vor dem Rande dieser Scheibe befindet sich ein Spalt in radialer Richtung, der Molekularstrahlen aussendet. In dem Augenblick, in dem der Schlitz sich vor dem Spalte befindet, gelangen Moleküle durch die erste Scheibe. Von diesen Molekülen betrachten wir die, die parallel zur Achse fliegen. Beim Auftreffen auf die zweite Scheibe gelangt kein Molekül an die Stelle, die dem Schlitz der ersten Scheibe gegenüberliegt; denn diese Stelle ist inzwischen weiterrotiert. Ihr zunächst treffen die Moleküle mit der kürzesten Flugzeit auf. In der Reihenfolge ihrer Ankunft lagern sich die Moleküle in immer größerem Abstand von dieser Stelle. Das Photometrieren dieses Geschwindigkeitsspektrums müßte die Maxwellsche Verteilungskurve ergeben. Durch Anbringen eines Schlitzes an passender Stelle können wir jeden gewünschten Geschwindigkeitsbereich ausblenden.

Einen Punkt am Rande der zweiten Scheibe können wir durch den Winkel δ bezeichnen, den sein Radius mit dem Radius der Stelle bildet, die dem Schlitz der ersten Scheibe gegenüberliegt. Zum Zurücklegen des Abstandes l der beiden Scheiben brauchen Moleküle von der Geschwindigkeit v die Zeit l/v. Ist ω die Winkelgeschwindigkeit der Scheiben, so treffen diese Moleküle die Stelle $\delta = \frac{\omega l}{v}$. Liegt an der Stelle δ ein Schlitz, dessen Breite den Winkel 2γ hat, so kommen nur Moleküle durch die zweite Scheibe mit Geschwindigkeiten zwischen

$$v_1 = \frac{\omega l}{\delta - \gamma} \quad \text{und} \quad v_2 = \frac{\omega l}{\delta + \gamma}. \tag{1}$$

Soll das Intervall zwischen den Geschwindigkeiten v_1 und v_2 ausgeblendet werden, so ist die Tourenzahl

$$n = \frac{\gamma}{\pi l} \cdot \frac{v_1 v_2}{v_1 - v_2}$$

und der Versetzungswinkel

$$\delta = \gamma \frac{v_1 + v_2}{v_1 - v_2}. \tag{2}$$

* O. Stern, U. z. M., Nr. 1, ZS. f. Phys. 39, 751, 1926.

Bei der Berechnung der Intensität eines Molekularstrahles ist zu beachten, daß aus dem Dampfraum von den schnellen Molekülen mehr ausströmen als von den langsamen*. Der Bruchteil dn von Molekülen der Geschwindigkeit v im Intervall dv ist

$$dn = \text{const}\, e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} v^3 dv, \qquad \alpha^2 = \frac{2RT}{M}.$$

Ist N_0 die Gesamtzahl der Moleküle aller Geschwindigkeiten,

$$N_0 = \text{const} \int_0^\infty e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} v^3 dv = \text{const}\, \frac{\alpha^4}{2},$$

so ist die Zahl N der Moleküle mit Geschwindigkeiten zwischen v_1 und v_2

$$N = N_0 \left[e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \left(1 + \frac{v^2}{\alpha^2}\right)\right]_{v_1}^{v_2}. \tag{3}$$

3. Versuchsanordnung. Während der Ausführung dieser Arbeit wurden Versuche nach dieser Methode publiziert von Costa, Smyth und Compton** und von Eldridge***. Die erstgenannten Autoren ließen den Molekularstrahl auf ein an einem Quarzfaden hängendes Radiometerblättchen auffallen, dessen Ausschlag als Intensitätsmaß benutzt wurde. Die Absicht, einen experimentellen Nachweis des Maxwellschen Verteilungsgesetzes zu liefern, wurde nicht verwirklicht. Eldridge untersucht das Geschwindigkeitsspektrum von Cd-Dampf bei 400° C ohne Verwendung eines Abbildespaltes. Um trotzdem einen Strahl auszublenden, der nur durch je zwei gegenüberliegende Spalte geht, setzt er zwischen die beiden Scheiben noch drei weitere mit entsprechend angeordneten Spalten. Die Intensitätsverteilung im Spektrum wurde gemessen durch Photometrieren des Niederschlags. Die Unsicherheit der Eldridgeschen Resultate ist aber recht groß. Erstens ist die Intensitätsmessung selbst unsicher, wie man an der Photometerkurve der unverschobenen Linie sieht, zweitens spielen bei der Intensitätsabnahme an den Seiten der Linie Faktoren (Wolke, Rutschen usw.), deren Einfluß schwer abzuschätzen ist, eine Rolle. Eldridge urteilt selbst mit großer Vorsicht über sein Ergebnis: „The results however are such as to encourage the belief, that a really critical test of Maxwells law is possible."

---

* O. Stern, ZS. f. Phys. **3**, 417, 1920.
** Phys. Rev. **30**, 349, 1927.
*** Ebenda **30**, 931, 1927.

Bei unserer Ausführung des Versuchs sollen die Intensitäten zweier Molekularstrahlen miteinander verglichen werden, die eines Strahles, der Moleküle aller Geschwindigkeiten enthält, mit der eines anderen, in dem nur Moleküle eines ausgeblendeten Geschwindigkeitsbereichs vorkommen. Ein Maß für die Intensität eines Molekularstrahles ist die Erscheinungszeit, d. h. die Zeit, während der sich auf einer in den Strahlengang gestellten Platte so viele Moleküle kondensieren, daß der Niederschlag gerade sichtbar zu werden beginnt. Unter geeigneten* Umständen bezüglich Vakuum, Dampfdruck, Spaltbreiten ist die Erscheinungszeit bei gleichen Zuständen der Auffangplatte der Intensität der Strahlung umgekehrt proportional. Um diese Bedingungen zu realisieren, wurde die Versuchsanordnung so eingerichtet, daß zugleich mit dem ausgeblendeten Strahle ein Teil des Strahles unzerlegt auf dieselbe Auffangplatte gelangte.

Die erste Scheibe läßt nur einen Bruchteil der Gesamtheit der Moleküle hindurch, der gegeben ist durch das Verhältnis der Fläche aller Schlitze zu der ganzen Fläche des Ringes, der vor dem Ofenspalt rotiert. Verdecken wir alle Schlitze bis zur Hälfte und bringen auf der undurchlässigen Hälfte des Ringes einen Sektor an, der ebensoviel durchläßt wie alle Schlitze zusammen, so gehen zwei Molekularstrahlen durch die erste Scheibe hindurch; der eine durch den Sektor, der andere von gleicher Intensität durch die Schlitze (Fig. 1). Der erste gelangt ungestört durch den Sektor der zweiten Scheibe; von dem zweiten gelangt nur der im ausgeblendeten Geschwindigkeitsbereich liegende Teil durch die Schlitze der zweiten Scheibe. So erscheint auf der Auffangplatte der Niederschlag als Strich in zwei Hälften, deren Erscheinungszeiten sich umgekehrt wie die Intensitäten der beiden Strahlen verhalten.

Fig. 1.

Im übrigen waren für die Erzeugung von Molekularstrahlen hoher Intensität die Gesichtspunkte maßgebend, zu denen Stern und Knauer** gelangt waren. Strahlenraum S und Auffangraum A (Fig. 2 und 3) waren vollkommen voneinander getrennt durch eine vertikale Messingplatte P von 0,9 cm Dicke und $20 \times 20\,\text{cm}^2$ Fläche; jeder wurde für sich ausgepumpt.

Der Strahlenraum wurde begrenzt durch eine Glasglocke G von 13 cm innerem Durchmesser und 18 cm Höhe, die vakuumdicht auf der

* F. Knauer und O. Stern, U. z. M., Nr. 2, ZS. f. Phys. **39**, 764, 1926.
** l. c.

abgeschliffenen Messingplatte saß. Strahlenquelle O und Blende B waren fest montiert auf einem Messingrahmen M, der in horizontaler Ebene auf die Messingplatte geschraubt wurde. In den Mitten der Querseiten des Rahmens war eine Achse gelagert, auf der in geringem Abstand von Strahlenquelle und Blende die „Zahnräder" Z, zwei Messingscheiben mit in den Rand geschnittenen Schlitzen, so angebracht waren, daß sie mit einem 6 cm langen Eisenrohr als Mantel einen Hohlzylinder R bildeten.

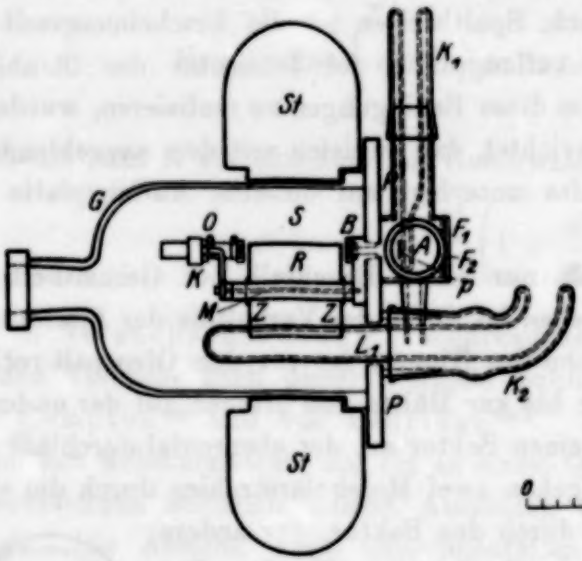


Fig. 2.

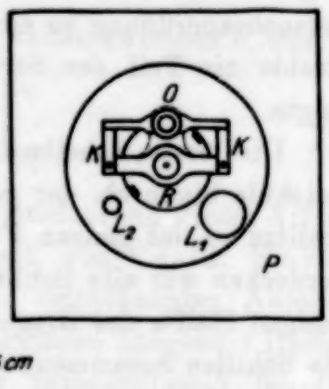


Fig. 3.

Dieser Hohlzylinder R diente als Rotor eines Drehstrommotors, dessen Stator St die Glasglocke umschloß.

Der Auffangraum A wurde begrenzt durch ein auf der Platte P sitzendes Messingrohr von 4 cm Durchmesser und 4 cm Länge, das von einem auf den Rand gekitteten Glasfenster F_1 abgeschlossen wurde. Ein zweites Fenster F_2 saß auf dem Rande eines kurzen seitlichen Ansatzes. Ein oben angebrachter langer vertikaler Ansatz trug ein Kühlrohr K_1 aus Glas, dessen abgeplattetes Ende die silberne Auffangplatte p trug. Vor ihr war ein totalreflektierendes Prisma so befestigt, daß sie durch das Fenster F_1 beobachtet werden konnte. Ein unten angebrachter vertikaler Normalschliff aus Messing führte zur Pumpe.

Die Platte P hatte zwei Durchbrechungen, L_1 und L_2, die an der Außenseite der Platte jede mit einem Metallkonus umgeben waren. Auf dem weiten Konus um L_1 saß ein Kühlrohr K_2 aus Felsenglas zur Beseitigung der Streustrahlung, das von der Platte aus 11 cm in den Strahlenraum hineinragte mit einer Oberfläche von 80 cm^2. Der kleine

Konus um L_3 trug einen Normalschliff mit vier Drahtdurchführungen für die Strahlenquelle O.

Einzelheiten. Die Strahlenquelle war der Spalt eines zylindrischen Ofens aus Phosphorbronze, der ein kleines Glasgefäß enthielt, das mit der zu verdampfenden Substanz beschickt wurde. Der Ofen wurde elektrisch mit etwa 4 Watt geheizt durch den Widerstand des Pt-Überzugs eines Röhrchens aus Felsenglas, das unmittelbar hinter dem Spalt den Ofen umschloß. Zur Kontrolle der Ofentemperatur befand sich am Ende des Öfchens ein Kupferkonstantan-Thermoelement. Der Ofen wurde gehalten von einem Bügel K, der zusammen mit der einen Querseite auf die Längsbacken des Rahmens M aufgeschraubt wurde und aus Konstanten bestand, um die Wärmeableitung zu verringern.

Die andere Querseite des Rahmens M, die auf die Platte P aufgeschraubt wurde, und seine Längsbacken waren aus einem Stück. Aus dieser Querseite war ein Hohlkonus herausgedreht, der die Platte P eng anliegend durchsetzte. Auf der Seite des Strahlenraumes wurde in diesen Konus ein Ring mit schwalbenschwanzförmigen Einschnitten gesetzt, in denen zwei Spaltbacken verschoben werden konnten, die die Blende B bildeten. In die Mitten der beiden Querseiten des Rahmens waren die Lager für die Rotorachse eingelassen.

Die Scheiben des Rotors saßen in einem Abstand von 6 cm auf der Achse. Ihr Durchmesser betrug 5,7 cm. Am Rande trug jede innen 50 Schlitze von 3 mm Länge und 0,24 mm Breite; außen saßen zwei Sektoren, die ebensoviel durchließen wie alle Schlitze zusammen. Um zu gewährleisten, daß bei jedem Paar von Schlitzen der Versetzungswinkel genau derselbe war, wurden beim Einschneiden der Schlitze beide Scheiben aufeinandergelegt und mit einer durchgehenden Marke versehen.

Das den Rotor treibende Drehfeld wurde von einem achtpoligen 220 Volt-Gleichstrom-Drehstromumformer erzeugt mit der maximalen Frequenz 330. Der flachgebaute Stator war ebenso lang wie der Rotor und paßte unmittelbar auf die Glasglocke.

Wenn auch für die vorliegenden Versuche nur Tourenzahlen bis 70/sec benötigt wurden, so wurde der Rotor doch bei der Tourenzahl 300/sec ausprobiert. Um die Massenverteilung des Rotors ändern zu können, wurden an jeder Scheibe drei Muttern mit Schrauben in radialer Richtung angebracht. Die Lager wurden durch Federn nach allen Seiten beweglich gehalten. Durch Beobachtung der transversalen Eigenschwingungen der Achse wurde die Lage des Deviationsmoments festgestellt. Wurde der Rotor nun auch frei gelagert, so war es bei der

Verwendung von Kugellagern und Achatlagern (die zersprangen) nicht möglich, ihn ohne Schmiermittel länger als eine Stunde laufen zu lassen, ohne daß die polierte Stahlachse zu fressen begann. Nachdem ein unschädliches Hochvakuumöl gefunden war, wurden bei den vorliegenden Versuchen gewöhnliche Scheibenlager benutzt.

4. Der Versuch. Eine wesentliche Bedingung bei Versuchen mit Molekularstrahlen ist eine genaue Justierung. Daher wurde die gesamte Justierung nur mit Hilfe eines Mikroskops mit Fadenkreuz und Mikrometer vorgenommen. Auf dem sehr präzise gearbeiteten Zylinder waren am vorderen und am hinteren Rande auf der Drehbank zwei in der Achsenrichtung hintereinander sitzende Striche angebracht worden. Zur Gegenüberstellung der Scheiben in erster Näherung wurden die auf diesen befindlichen Marken mit den Strichen auf dem Zylinder zur Koinzidenz gebracht. Der hintere Teil des Ofens wurde abgenommen und die eine Spaltbacke zur Seite geschoben, so daß der Durchblick auf den Rotor frei war. Die andere Spaltbacke wurde an die Stelle geschoben, in der sie auch der Richtung nach mit einer unmittelbar hinter ihr befindlichen Seite eines Schlitzes des Rotors zusammenfiel. Nachdem der Rotor aus dem Rahmen genommen war, wurde der ebenfalls weit geöffnete Blendenspalt zum Ofenspalt parallel gestellt. Bei eingesetztem Rotor wurde nun eine Backe des Blendenspaltes an die Stelle gebracht, an der sie mit einem Radius des Rotors zusammenfiel. Wenn man den Rotor jetzt so festhielt, daß bei senkrechter Aufsicht auf die vordere Scheibe die eine Seite eines Schlitzes mit der Ofenspaltbacke koinzidierte, konnte man prüfen, ob auch Koinzidenz auf der Seite der Blende stattfand und sie nötigenfalls durch Verschieben der Scheibe herstellen. Nachdem der Rotor wieder herausgenommen war, wurden Ofen- und Blendenspaltbacken auf einen Abstand von 20 μ bzw. 30 μ zusammengeschoben. Schließlich wurde am Rotor die hintere Scheibe versetzt. Zu diesem Zwecke trug der sie umschließende Zylinderrand eine Gradteilung. Mit Mikrometer wurde der Winkel bis auf 2′ genau eingestellt.

Die Versuche wurden mit Quecksilberstrahlen von 100° C gemacht. Dabei war die häufigste Geschwindigkeit $v = \sqrt{\frac{3}{2}}\,\alpha = 214$ m/sec. Die Ofentemperatur wurde durch ein Thermoelement kontrolliert und war innerhalb von $^1/_{10}{}^0$ konstant. Während des Versuches zeigte das Mc Leod Hangvakuum. Die Tourenzahl des Rotors wurde mit einer stroboskopischen Scheibe gemessen und kontrolliert, auf deren Achse ein Tourenzähler saß; sie war bis auf etwa 3 % konstant. Sobald diese Bedingungen erfüllt waren, wurde die Auffangplatte mit flüssiger Luft gekühlt und in

den Strahlengang gedreht. Nachdem ein Strich erschienen war, wurde sie etwas weiter gedreht und von diesem Augenblick an die Erscheinungszeiten der beiden Hälften des nun erscheinenden Striches gemessen.

5. Messungsergebnisse. Der Rotor trug 50 Schlitze von der Breite $2\gamma = \frac{1}{100}$. Die Intensität des Molekularstrahles wurde beim Durchgang durch die erste Scheibe im Verhältnis $2\pi : \frac{t_0}{100} = 4\pi : 1$, d. h. auf 8 % geschwächt. Fing man bei herausgenommenem Rotor den ungeschwächten Molekularstrahl auf, so erschien der Strich auf der Auffangplatte in etwa 20 sec. Die Erscheinungszeit des durch die Sektoren gehenden Vollstrahles, der alle Geschwindigkeiten enthielt, war das 12,5 fache, also etwa 4 min 10 sec.

Tabelle 1. $\delta = 2{,}00^0$.

Nr.	n	v_1	v_2	t_0	t	t_0/t %	J/J_0 %
	12,1	152	114		im Mittel:	11,05	10,7
1				5 min 20 sec	48 min sec	11,1	
2				5	45 30	11,0	
	20,0	252	189		im Mittel:	28,2	28,8
3				4 20	14 35	30,3	
4				4 30	16 25	27,4	
5				4 45	18 30	27,0	
	28,2	355	266		im Mittel:	24,0	24,6
6				4 17	17	23,5	
7				4 30	18 30	24,3	
8				5	20 50	24,0	
	34,2	431	323		im Mittel:	13,1	12,8
9				5 10	38 35	13,4	
10				5 40	43 30	13,0	
11				5 30	42 30	12,9	
	40,0	504	378		im Mittel:	5,35	5,1
12				4	74	5,4	
13				4 15	80	5,3	

Bei der ersten Versuchsreihe war der Versetzungswinkel konstant, $\delta = 2^0$ und die Tourenzahl wurde variiert. Tabelle 1 enthält die Ergebnisse. n ist die Tourenzahl pro Sekunde, v_1 und v_2 sind die nach (1) berechneten Grenzen des ausgeblendeten Intervalls in m/sec, t_0 und t sind die Erscheinungszeiten des Vollstrahles und des Teilstrahles, J/J_0 ist ihr nach (3) berechnetes Intensitätsverhältnis. Dabei ist darauf zu achten, ob die Zahl der ganz langsamen Moleküle zu vernachlässigen ist, die nicht von dem gegenüberliegenden Schlitz herrühren, sondern

Tabelle 2.

Nr.	v_2 bis v_1	n	δ^0	J/J_0 %	t_0	t	t_0/t %	J/J_0 korr. %
	140 bis 190	14,1	1,89	19,4		im Mittel:	19,1	19,5
1					4 min 30 sec	22 min 10 sec	20,25	
2					4	22	18,2	
3					5	27	18,5	
4					5 15	27	19,45	
	190 bis 240	24,2	2,46	23,2		im Mittel:	23,0	23,5
5					7 30	31 30	23,8	
6					8 40	40	21,65	
7					4 45	20	23,75	
8					6 20	27 40	22,9	
	240 bis 290	37,0	3,04	19,9		im Mittel:	19,8	20,4
9					8 20	40	20,85	
10					9	47	19,15	
11					9 40	49 30	19,5	
	290 bis 340	52,4	3,61	13,1		im Mittel:	13,5	14,3
12					5 20	37 50	14.1	
13					5	38	13,15	
14					6	45	13,3	
	340 bis 390	70,0	4,18	6,8		im Mittel:	9,0	9,8
15					4 30	51 45	8,7	
16					4 45	51	9,3	

von dem Schlitz vorher, der den Versetzungswinkel $(6 + \delta)^0$ hat. Bei der ersten Versuchsreihe spielten sie keine Rolle.

Bei der zweiten Versuchsreihe wurden fünf gleiche Intervalle von 50 m/sec im Bereich von 140 bis 390 m/sec ausgeblendet. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2. n und δ sind aus v_1 und v_2 nach (2) berechnet. In der

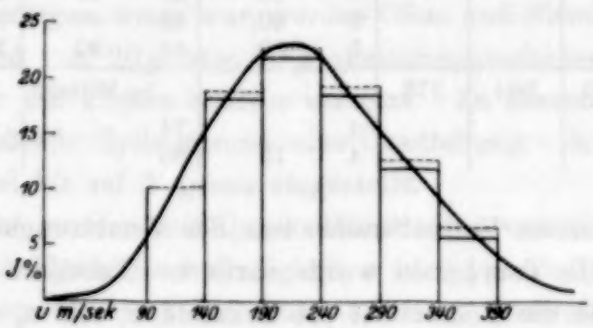


Fig. 4.

Spalte $J/J_{0\,\text{korr.}}$ sind die Intensitäten der eben erwähnten ganz langsamen Moleküle zu den J/J_0-Werten hinzugezählt. Die Übereinstimmung von t_0/t und $J/J_{0\,\text{korr.}}$ zeigt die Gültigkeit des Maxwellschen Verteilungsgesetzes.

In Fig. 4 ist diese Meßreihe graphisch dargestellt. Die Rechtecksinhalte geben die Intensitäten der Intervalle an. Auf diese bezieht sich der Maßstab der Ordinatenachse. Die ausgezogenen Striche geben die gemessenen Werte an; die gestrichelten die theoretischen. Die kleine systematische Differenz scheint zu zeigen, daß die Sektoren und die Spalte den Strahl nicht in genau demselben Verhältnis geschwächt haben.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. Dr. Otto Stern meinen verbindlichsten Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit, für das stets fördernde Interesse, das er an ihrem Fortgang genommen hat und vor allem für weitgehendste Rücksichtnahme auf persönliche Umstände, die den Abschluß der Arbeit verzögert haben.

Über den Starkeffekt II. Ordnung bei der Balmerserie des Wasserstoffs. II.

Von **H. Rausch von Traubenberg** und **R. Gebauer** in Prag.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Mai 1929.)

Es wird die theoretische Rotverschiebung für die höheren Komponenten von $H\gamma$ neu berechnet und jetzt bei allen Komponenten eine volle Übereinstimmung von Experiment und Schrödingerscher Theorie gefunden.

Wir haben kürzlich in dieser Zeitschrift eine Untersuchung über den Starkeffekt II. Ordnung bei der Balmerserie des Wasserstoffs ver-

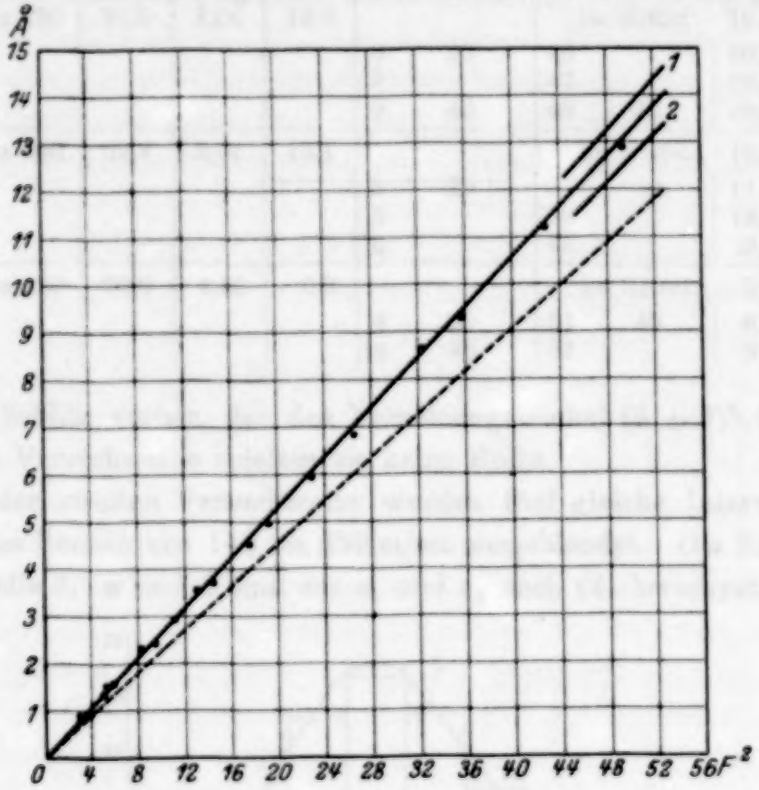


Fig. 1. Rotverschiebung der Mittelkomponente von $H\gamma$ in Feldern bis 702 500 Volt/cm.
1 Übergang: 221 → 002. 2 Übergang: 113 → 002.
——— Werte nach der Schrödingerschen Theorie.
- - - - - - Werte nach der alten Quantentheorie.
● Experimentelle Werte.

öffentlicht*. Der Effekt war bis zu Feldern von 702 500 Volt/cm nach der Starkschen Methode beobachtet worden. Dabei hatten sich die

* H. Rausch von Traubenberg und R. Gebauer, ZS. f. Phys. **54**, 307, 1929.

Resultate durchweg mit den nach der alten Quantentheorie berechneten Werten (Epstein 1916) als nicht vereinbar erwiesen. Die Mittelkomponente $\sigma 0$ von $H\gamma$ zeigte eine vorzügliche Übereinstimmung mit der Schrödingerschen Theorie, bei den höheren Komponenten jedoch traten Abweichungen auch von dieser Theorie auf, die bei der Komponente $\sigma 3$ sehr gering waren, beiden Komponenten $\sigma 10$, $\sigma 13$, $\pi 15$ und $\pi 18$ aber ziemlich erhebliche Werte erreichten.

Inzwischen hat jedoch eine weitere Überlegung gezeigt*, daß die Berechnung der theoretischen Werte, abgesehen von der Mittelkomponente, nicht ohne weiteres nach der Formel auf S. 308 (l. c.) vorgenommen werden darf. Ein hiernach berechnetes $\Delta\lambda$ entspricht nicht der von uns experimentell bestimmten in $\Delta\lambda$ ausgedrückten Rotverschiebung $\frac{b-c}{2}$. In der angegebenen Formel würde nämlich $\Delta\lambda$ die Wellenlängendifferenz (Rotverschiebung) gegen die entsprechende Linie des Starkeffekts I. Ordnung bedeuten, welche experimentell nicht faßbar ist.

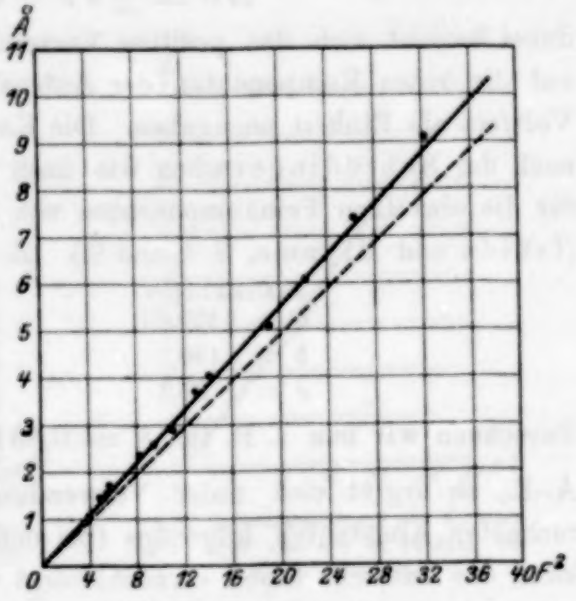


Fig. 2. Rotverschiebung der Komponente $\sigma 3$ von $H\gamma$ in Feldern bis 570000 Volt/cm.

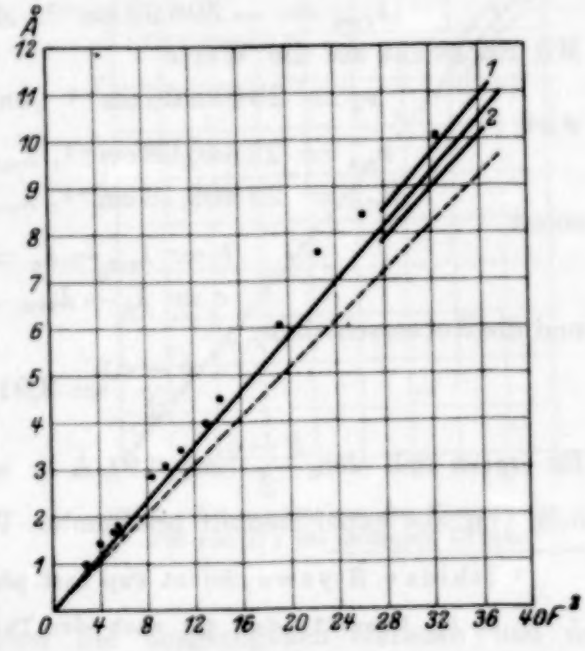


Fig. 3. Rotverschiebung der Komponente $\sigma 10$ von $H\gamma$ in Feldern bis 570000 Volt/cm.
1 Übergang: 311 → 002.
2 Übergang: 203 → 002.

* Herr R. Minkowski hatte die Freundlichkeit, uns brieflich darauf aufmerksam zu machen, daß auch bei den höheren Feinkomponenten eine korrekte Berechnung der theoretischen Werte zu einer guten Übereinstimmung mit unseren experimentellen Werten führt.

In der Arbeit von Ishida und Hiyama* ist die gesamte Frequenzänderung $\Delta\nu$, welche eine Spektrallinie im elektrischen Felde erleidet, als Funktion dritten Grades der Feldstärke dargestellt:

$$\Delta\nu = \pm aF - bF^2 \pm cF^3;$$

dabei bezieht sich das positive Vorzeichen auf die blauen, das negative auf die roten Komponenten des Aufspaltungsbildes. F ist in Millionen Volt/cm als Einheit angegeben. Die Konstanten a, b und c sind sowohl nach der Schrödingerschen wie nach der alten Theorie berechnet und für die einzelnen Feinkomponenten von H_α, H_β und H_γ tabuliert worden. (Ishida und Hiyama, S. 5 und 6.) Z. B. ist für π 18 von H_γ nach

Schrödinger	alte Theorie
$a = 1159{,}02$	$a = 1159{,}02$
$b = 130{,}5$	$b = 121{,}3$
$c = 29{,}3$	$c = 28{,}0$

Berechnen wir nun z. B. für $F = 0{,}3318$ die Rotverschiebung $\frac{b-c}{2}$ in Å.-E., so ergibt sich unter Verwendung der nach Schrödinger berechneten Konstanten folgendes (bei den von uns erreichten Feldstärken kann das kubische Glied vernachlässigt werden):

$$\Delta\nu = \pm 1159{,}02 \,.\, 0{,}3318 - 130{,}5 \,.\, 0{,}1101$$
$$= \pm 384{,}55 - 14{,}37,$$

also

$$\Delta\nu_{\text{rot}} = -398{,}92\,\text{cm}^{-1},\quad \Delta\nu_{\text{viol}} = +370{,}18\,\text{cm}^{-1}.$$

Mit Rücksicht auf die Werte

$$\nu_0 = 23\,039{,}00\,\text{cm}^{-1} \quad \text{und} \quad \lambda_0 = 4340{,}47\,\text{Å}$$

wird

$$\nu_{\text{rot}} = 22\,640{,}08\,\text{cm}^{-1},\ \lambda_{\text{rot}} = 4416{,}96\,\text{Å},$$
$$\nu_{\text{viol}} = 23\,409{,}18\,\text{cm}^{-1},\ \lambda_{\text{viol}} = 4271{,}80\,\text{Å},$$

somit

$$b = \lambda_{\text{rot}} - \lambda_0 = 76{,}48\,\text{Å},$$
$$c = \lambda_0 - \lambda_{\text{viol}} = 68{,}67\,\text{Å},$$

und die Rotverschiebung

$$\frac{b-c}{2} = 3{,}91\,\text{Å}.$$

Es ergibt sich also $\frac{b-c}{2} = 3{,}91$ Å in sehr guter Übereinstimmung mit dem von uns experimentell bestimmten Werte**.

* Ishida u. Hiyama, Scient. Pap. Inst. phys. u. chem. Res. Tokyo, Nr. 152, 1928.

** Es sei bemerkt, daß die nach der Theorie berechnete Größe $\frac{b-c}{2}$ nicht ganz genau dem Quadrat der Feldstärke proportional ist, sondern etwas schneller anwächst. Bei den von uns erreichten Feldern ist jedoch die Abweichung so gering, daß sich $\frac{b-c}{2}$ als Funktion von F^2 praktisch durch eine Gerade darstellt.

Auf dieselbe Weise wurden nun die Werte für sämtliche gemessenen Komponenten von $H\gamma$ nach der Schrödingerschen und der alten Theorie neu berechnet und in die Fig. 1 bis 7 eingezeichnet. Hierbei entsprechen

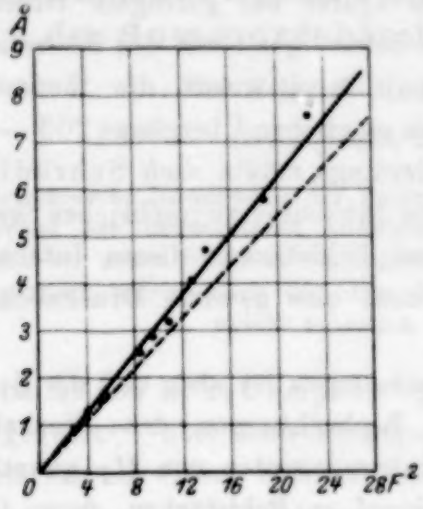


Fig. 4. Rotverschiebung der Komponente $\sigma 13$ von $H\gamma$ in Feldern bis 474 000 Volt/cm.

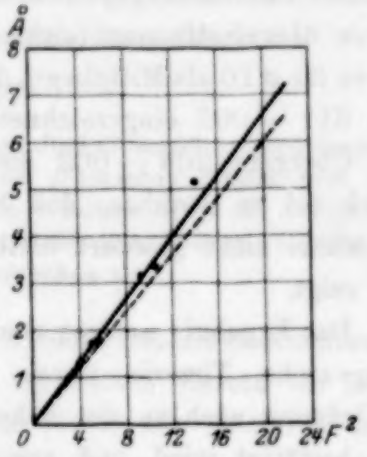


Fig. 5. Rotverschiebung der Komponente $\pi 15$ von $H\gamma$ in Feldern bis 376 700 Volt/cm.

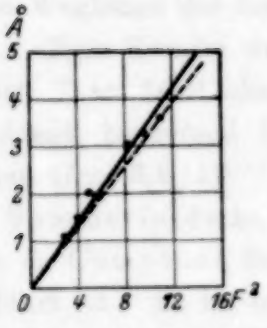


Fig. 6. Rotverschiebung der Komponente $\pi 18$ von $H\gamma$ in Feldern bis 331 000 Volt/cm.

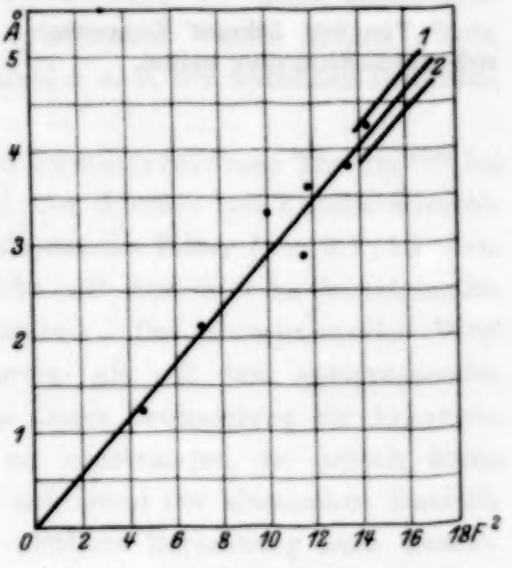


Fig. 7. Rotverschiebung der Komponente $\sigma 10$ von $H\gamma$ bei niedrigem Druck.

den Schrödingerschen Werten die ausgezogenen Geraden und den Werten der alten Quantentheorie die gestrichelten Geraden; die eingetragenen Punkte beziehen sich auf unsere Beobachtungen (der Punkt bei $F^2 = 42{,}7$ in Fig. 1 wurde neu beobachtet). Wie man sieht, ist

jetzt die Übereinstimmung zwischen Experiment und Schrödingerscher Theorie bei allen Komponenten eine sehr gute. Nur bei σ 10 liegen die bei gewöhnlichem Druck beobachteten Werte durchweg über den theoretischen (siehe Fig. 3), während die später bei geringem Druck erhaltenen Beobachtungspunkte ebenfalls befriedigend mit der theoretischen Kurve übereinstimmen (siehe Fig. 7). Dabei wurde die theoretische Kurve für σ 10 als Mittelwert der beiden möglichen Übergänge 203 — 002, bzw. 311 — 002 eingezeichnet*. Allerdings müßte nach Schrödinger dem Übergang 203 — 002 die größere Intensität zugeschrieben werden, jedoch ist es denkbar, daß bei hohen Feldstärken dieses Intensitätsverhältnis nicht gewahrt bleibt und auch eine gewisse Druckabhängigkeit zeigt.

Das Ergebnis unserer neuen Berechnungen ist also, daß die Schrödingersche Theorie durch unsere Beobachtungen des Starkeffekts II. Ordnung auch an den höheren Feinkomponenten von $H\gamma$ quantitativ voll bestätigt wird, und zwar bis hinauf zu Feldstärken, deren Größe sich bereits den inneren Eigenfeldern des Atoms nähert.

Prag, Physikal. Institut der Deutschen Universität, Mai 1929.

---

* Von den höheren Komponenten ist σ 10 die einzige, welche zwei Entstehungsmöglichkeiten besitzt.

Die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz bei hohen Stromdichten im Lichte der Sommerfeldschen Elektronentheorie.

Von **Heinrich Margenau** in New Haven.

(Eingegangen am 26. April 1929.)

Die Comptonsche Berechnung der freien Weglänge der Leitungselektronen im Silber auf Grund der beobachteten Abweichungen vom Ohmschen Gesetz wird nach Maßgabe der neuen Statistik modifiziert. Der so erhaltene Wert der freien Weglänge stimmt befriedigend mit dem der Sommerfeldschen Theorie überein und weicht erheblich vom klassischen ab.

Es ist von K. T. Compton* gezeigt worden, daß die Beobachtungen Bridgmans** über Abweichungen vom Ohmschen Gesetz bei hohen Feldstärken zu einem beträchtlich höheren Werte der mittleren freien Weglänge für Leitungselektronen führen, als man auf Grund der klassischen Statistik anzunehmen pflegt. Compton erhält für Silber $l = 3{,}13 \cdot 10^{-6}$ cm. Zwar ergibt sich daraus bei Verwendung der Lorentzschen Formel für die Leitfähigkeit eine Konzentration der freien Elektronen, die nur einen geringen Beitrag zur spezifischen Wärme liefern würde, doch widerspräche eine so geringe Anzahl n z. B. den optischen Befunden, die ein größeres n erwarten lassen.

Andererseits ist bekannt, daß die Sommerfeldsche Theorie*** bei Gleichsetzung von n mit der Anzahl von Atomen pro Kubikzentimeter eine freie Weglänge der Leitungselektronen im Silber $l = 3{,}1 \cdot 10^{-6}$ cm verlangt. (Zum Zwecke des Vergleichs mit dem hier zu berechnenden Werte ist $T = 500^0$ abs. angenommen.) Der Comptonsche Wert stimmt damit bedeutend besser überein, als mit dem entsprechenden klassischen ($l = 3{,}6 \cdot 10^{-7}$ cm). Aus dieser Beobachtung ein Argument für die Sommerfeldsche Theorie zu konstruieren, ist jedoch kaum statthaft, da Comptons Berechnung auf Grund der klassischen Statistik durchgeführt ist. Es ist leicht, eine ähnliche Berechnung nach wesentlich derselben Methode unter Zuhilfenahme des Fermischen Verteilungsgesetzes anzustellen. Sie soll in dieser Notiz kurz mitgeteilt werden.

Wenn $\bar{v}$, c und v' die mittlere arithmetische, die mittlere quadratische und Sommerfelds „charakteristische“ Geschwindigkeit der Leitungs-

* K. T. Compton, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 548, 1926.

** P. W. Bridgman, ebenda **7**, 299, 1921; Proc. Amer. Acad. **57**, 131, 1921.

*** A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928.

elektronen bedeuten, so kann man die Leitfähigkeit folgendermaßen schreiben:

$$\sigma = \frac{e^2 l n}{m v'}.$$

Nun ist

$$v' = \frac{c}{0{,}774}, \quad \text{so daß} \quad \sigma = \frac{0{,}774\, e^2 l n}{m c}. \tag{1}$$

Wir definieren s als die Wegstrecke, die ein Elektron durchschnittlich in der Richtung des Feldes (x) während des Zeitintervalles zwischen zwei Zusammenstößen mit Atomen zurücklegt. Die statistische Geschwindigkeit, mit der ein Elektron in der Richtung des Feldes fortschreitet, nennen wir V. Dann gilt

$$n e V = \sigma E; \quad V = \frac{0{,}774\, e l E}{m c}.$$

Die Anzahl von Zusammenstößen in der Zeiteinheit ist $\bar{v}/l$. Daher wird

$$s = \frac{V}{\frac{\bar{v}}{l}} = \frac{0{,}774\, e l^2 E}{m c \bar{v}}.$$

$\bar{v}$ ergibt sich aus

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \int_0^\infty G \left(\frac{m}{h}\right)^3 \frac{4\pi}{\frac{1}{A} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1} v^3\, dv.$$

Setzen wir $\frac{\varepsilon}{kT} = u$, so wird

$$\bar{v} = \frac{8\pi}{n} G \left(\frac{m}{h}\right)^3 \frac{k^2 T^2}{m^2} U_1 \text{*},$$

was bei der hier erlaubten Annahme $A \gg 1$ in**

$$\frac{\pi}{n} G \frac{h}{m} \left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{4/3}$$

und weiter in

$$\frac{3}{4} \frac{h}{m} \left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{1/3}$$

übergeht. Ferner erhalten wir aus $\frac{1}{2} m c^2 = \frac{E_0}{N}$

$$c = 0{,}774 \frac{h}{m} \left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{1/3}.$$

---

* Sommerfelds Bezeichnung, l. c., Gleichung 21.

** l. c., Gleichung 34.

Deswegen wird

$$s = \frac{0{,}80\, e l^2 E}{m c^2}.$$

Setzen wir ω gleich der mittleren quadratischen Geschwindigkeit der Atome (oder positiven Ionen), so verliert ein Elektron durchschnittlich bei einem Zusammenstoß mit einem Atom (oder Ion) einen Energiebetrag

$$\left(\frac{m}{M} - \frac{\omega^2}{c^2}\right) m c^2 = f^*.$$

Beim Durchschreiten einer Strecke dx gewinnt es also $eE\,dx$ und verliert $f\,dx/s$. Im Falle der reinen Stromleitung sind diese Beträge gleich; also ist

$$eE = \left(\frac{m}{M} - \frac{\omega^2}{c^2}\right) \frac{m^2 c^4}{0{,}80\, e l^2 E}.$$

Setzt man $\omega^2 = \frac{3kT}{M}$, so erhält man daraus

$$c = \frac{1}{\sqrt{m}} \left\{ \frac{3}{2} kT + \sqrt{\left(\frac{3}{2} kT\right)^2 + \frac{M l^2 e^2 E^2}{1{,}25\, m}} \right\}^{1/2}.$$

Dann ergibt (1)

$$\sigma = \frac{0{,}774\, e^2 l n}{\sqrt{m} \left\{ \frac{3}{2} kT + \sqrt{\left(\frac{3}{2} kT\right)^2 + \frac{M l^2 e^2 E^2}{1{,}25\, m}} \right\}^{1/2}}.$$

Nennen wir σ_0 die Leitfähigkeit bei verschwindendem E, so ist

$$\sigma_0 = \frac{0{,}774\, e^2 l n}{\sqrt{3\, m\, kT}}.$$

Also wird

$$l = \frac{kT}{eE} \left[\frac{22{,}5}{M} \left(\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} \right) \right]^{1/2}.$$

Bei Compton ist der numerische Faktor innerhalb der Klammer 20,4. Verwenden wir mit Compton die Werte

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = 0{,}01 \quad \text{bei} \quad E = 0{,}045 \text{ elst. Einh.},$$

so erhalten wir $l = 3{,}29 \cdot 10^{-6}$ cm.

Die Übereinstimmung mit dem Sommerfeldschen Werte ist also auch hier sehr befriedigend.

New Haven, Yale University.

* K. T. Compton, Phys. Rev. (2) **22**, 337, 1923.

Über die Grundlagen der Einsteinschen Gravitationstheorie.

Von **G. v. Gleich** in Ludwigsburg.

(Eingegangen am 8. Mai 1929.)

Das Zustandekommen der Einsteinschen Feldgleichungen der Gravitation wird eingehend kritisch erörtert.. Sie sind an sich überhaupt keine Gravitationsgleichungen, sondern werden es erst damit, daß in sie das Newtonsche Gesetz — aber unbegründeterweise nur als Näherung betrachtet — eingesetzt wird. Sodann wird dargelegt, weshalb der Galileianer umgekehrt das Newtonsche Gesetz für streng, dagegen das Einsteinsche nur für eine Näherung und den Einsteinschen Periheleffekt lediglich für ein Erzeugnis der Rechenmethode halten muß.

§ 1. Die Schöpfung dieser Theorie liegt heute schon so weit zurück, daß sie vielfach für eine feststehende Tatsache gehalten wird. Offenbar deshalb, weil die Schlüsse, die zu jener Hypothese geführt haben, mitunter nicht mehr klar überblickt werden.

Die Allgemeine Relativitätstheorie (A. Rel.-Th.) geht (E., S. 41)* von der „sehr naheliegenden Annahme“ (also der Voraussetzung) aus, daß die vier Gleichungen der vierdimensionalen geodätischen Linie [E., S. 30 bzw. S. 41, Formel (46)],

$$\frac{d^2 x_\tau}{ds^2} + \sum_{\mu\nu} \{\mu\nu, \tau\} \frac{dx^\mu}{ds} \frac{dx^\nu}{ds} = 0, \qquad \mu, \nu, \tau = 1, 2, 3, 4, \tag{1}$$

die Bewegung eines Massenpunktes im Gravitationsfelde bestimmen. ds ist natürlich das Bogendifferential der genannten geodätischen Linie, das unter dem neu geschaffenen Namen „Eigenzeit“ in der Rel.-Th. an die Stelle des Zeitdifferentials dt getreten ist. Ferner ist $-\{\mu\nu, \tau\}$ die alte Schreibung** des im heutigen Differentialkalkül in der Regel mit $\Gamma^\tau_{\mu\nu}$ bezeichneten Dreiindizessymbols.

Bekanntlich ist

$$\{\mu\nu, \tau\} = \sum_\sigma g^{\tau\sigma} [\mu\nu, \sigma], \tag{2}$$

$$[\mu\nu, \sigma] = \tfrac{1}{2} [(\mu\sigma, \nu) + (\nu\sigma, \mu) - (\mu\nu, \sigma)], \tag{3}$$

$$(\mu\nu, \sigma) = \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x_\sigma}, \tag{4}$$

---

* Mit „E.“ zitiere ich A. Einstein, Die Grundlage der Allgemeinen Relativitätstheorie, 1916.

** Sie ist für die Praxis weit bequemer als die moderne. Ich behalte mir vor, bei den Koordinaten (wie auch Einstein 1916) die Indizes gelegentlich auch unten zu setzen. Nach heutigem Gebrauch sind sie [wie in Formel (1)] bei Kontravarianz oben zu setzen.

wobei $g_{\mu\nu}$ die Komponenten des sogenannten Fundamentaltensors*

$$ds^2 = g_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu, \quad \mu, \nu = 1, 2, 3, 4, \tag{5}$$

sind. Er bestimmt in erster Linie die Krümmungen der Fläche (Hyperfläche), deren geodätische Linie eben das Bogendifferential ds besitzt, das in (1) vorkommt. Als neue unabhängige Veränderliche tritt dieses ds an die Stelle des Zeitdifferentials dt der klassischen Gleichungen, die für das Sonnensystem (k = Gaußsche Konstante) lauten:

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} + \frac{k^2 x_i}{r^3} = 0, \quad i = 1, 2, 3, \tag{6}$$

mit

$$r^2 = \sum_i x_i^2,$$

oder auch

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{\partial U}{\partial x_i}, \quad \text{mit} \quad U = \frac{k^2}{r}. \tag{6a}$$

Endlich ist in (2) $g^{\mu\nu}$ der inverse Tensor zum Tensor $g_{\mu\nu}$; die einzelne Komponente $g^{\mu\nu}$ ist definiert durch $g^{\mu\nu} = \frac{1}{g} \frac{\partial g}{\partial g_{\mu\nu}}$, worin $g = |g_{\mu\nu}|$, d. h. die Diskriminante der $g_{\mu\nu}$ ist.

§ 2. Die Theorie der geodätischen Linie stellt bekanntlich nicht etwa ein physikalisches Naturgesetz dar, sondern ist weiter nichts als eine mathematisch interessante Transformation der klassischen Bewegungsgleichungen (6) in ein Problem der Differentialgeometrie. Diese Transformation hat aber keineswegs den Einblick in den Sachverhalt vertieft oder gar erweitert. Vielmehr hat sie an die Stelle klarer, einfacher Formeln weit verwickeltere gebracht. Die klassische Mechanik hatte aus (6) zunächst das „Prinzip der kleinsten Wirkung“ (Wirkung = W) entwickelt. Danach gilt für die Bewegung des Planeten (mit verschwindender Masse) im Gravitationsfeld der Sonne die Beziehung der Variationsrechnung

$$\delta W = \delta \int_{t_0}^{t_1} 2T dt = 0, \tag{7}$$

worin T die „kinetische Energie“, im vorliegenden Falle also

$$T = \sum_i \frac{1}{2} \frac{dx_i^2}{dt^2}, \quad i = 1, 2, 3,$$

* Ich unterdrücke von hier ab das Summationszeichen entsprechend dem heutigen Gebrauch.

ist. Von da aus ging die klassische Mechanik zur „geodätischen" Linie, d. h. zur „kürzesten" Linie auf einer (natürlich hypothetisch) gekrümmten Fläche über mit Hilfe von

$$T = \frac{1}{2}\frac{ds^2}{dt^2} \tag{8}$$

und der Energiegleichung

$$T + V = h, \tag{9}$$

worin V die „potentielle Energie" und h eine Integrationskonstante bedeutet. Damit wurde (7) zu

$$\delta W = \delta \int_{s_0}^{s_1} \sqrt{2(h - V)\, ds^2} = 0. \tag{10}$$

Das Stationärwerden des vorstehenden Integrals, das eben durch die Nullsetzung der Variation δW erreicht wird, d. h. die Bedingung dafür, daß es sich in der Tat um eine „geodätische" Linie (kürzer als jede mögliche benachbarte) handelt, drückt dann die kräftefreie Bewegung auf einer (natürlich fingierten) Fläche bestimmter Krümmung aus. Im Sonderfall des Planeten von der Masse $m \to 0$ mit der Bahnhalbachse a ist in (10)

$$h = -\frac{k^2}{2a}, \quad V = -\frac{k^2}{r}. \tag{11}$$

Diese Beziehungen zeigen, daß die Krümmung der statt der Gravitationskraft substituierten fingierten Fläche nicht für alle Planeten des Sonnensystems dieselbe sein kann, da sie die von Planet zu Planet verschiedene Halbachse a als Parameter enthalten muß. Für parabolische Kometen verschwindet h. Die „Krümmung des Gravitationsfeldes" der Sonne schlechthin kann also niemals einheitlich durch Ausdrücke dargestellt werden, die die willkürliche Konstante h nicht enthalten.

Für die Durchführung der Rechnung im einzelnen, die für die Astronomie praktisch ohne jede Bedeutung ist, sei auf die Lehrbücher verwiesen. Das ohnehin nicht exakt lösbare Dreikörperproblem könnte vermittelst der geodätischen Linie nicht einmal annähernd behandelt werden. Hier sollte nur gezeigt werden, auf welchem Wege die klassische Mechanik vom Zeitdifferential zum Linienelement einer fingierten gekrümmten Fläche übergegangen ist und wie sie eine Kraft, die in der Ebene (im R_2) eine beschleunigte Bewegung hervorruft, unter Zuhilfenahme einer weiteren Dimension auf eine gekrümmte Fläche sozusagen abbildete, derart, daß dann scheinbar auf dieser Fläche eine kräftefreie Bewegung stattfindet. Dem Galileianer ist es nie eingefallen, der Krümmung dieser Fläche irgendwelche Realität zuzuschreiben oder gar an-

zunehmen, die Wirkungen der Gravitationskraft (moderner ausgedrückt, des Gravitationsfeldes) ständen in kausalem Zusammenhang mit jener Krümmung.

Es mag noch hinzugefügt werden, daß das Quadrat des Linienelements jener krummen Fläche eine quadratische Form der Koordinatendifferentiale des Massenpunktes wurde.

§ 3. Die A. Rel.-Th., die durch die ihr vorhergegangene Spezielle Relativitätstheorie (Sp. Rel.-Th.) — auf welchem Wege und ob mit Recht, soll hier nicht nochmals erörtert werden — die Zeit zu einer Raumkoordinate gemacht katte, kann offensichtlich Bewegungsgleichungen nach Art von (6) von vornherein gar nicht aufstellen. Erst zur Vergleichung ihrer Ergebnisse mit den Beobachtungen ist sie hinterher schließlich doch zur Ableitung ähnlicher Formeln mit dt als unabhängiger Veränderlicher genötigt. Anfangs bleibt ihr nichts anderes übrig, als den umgekehrten Weg einzuschlagen wie die klassische Mechanik. Sie geht von der Krümmung ihrer „Welt" aus, die der Galileianer höchstens für eine Hilfskonstruktion zur Versinnlichung von beschleunigten Bewegungen halten kann, die die Planetenbewegungen im R_3 auf eine um eine Dimension vermehrte Mannigfaltigkeit M_4 abbildet.

Diese Krümmung der relativistischen Raum-Zeitwelt ist insofern eine von der Rel.-Th. (natürlich nicht etwa von der Natur) vorgegebene, als sie einzig und allein durch das Linienelement (5) (als „Fundamentaltensor") bedingt ist. Sobald nämlich die $g_{\mu\nu}$ als Funktionen der Koordinaten x^μ festgelegt werden.

Es ist nicht überflüssig, zu betonen, daß die Formeln (1) bis (5) des § 1 an sich über irgendwelche Dynamik überhaupt nichts aussagen. Dies geschieht dann und erst dann, wenn den $g_{\mu\nu}$ bestimmte Werte als Funktionen der Koordinaten* x_1, x_2, x_3 zugewiesen werden. Von vornherein sind also die Komponenten $g_{\mu\nu}$ keineswegs die „Potentiale des Gravitationsfeldes", sondern eben nur Komponenten eines Tensors, der die Krümmung einer fingierten Hyperfläche bestimmt, der dann nachträglich die Rolle des Gravitationsfeldes übertragen wird.

§ 4. Weshalb die $g_{\mu\nu}$ nicht auch Funktionen von x_4, der sogenannten Zeitkoordinate, sein sollen, wird von der A. Rel.-Th. damit begründet, sie befasse sich zunächst nur mit „statischen" oder „quasistatischen" Feldern.

---

* Sie können vorläufig als kartesische angesehen werden. Der Galileianer hat nichts einzuwenden, wenn sie in andere, z. B. auch krummlinige transformiert werden. Aber selbstverständlich nur innerhalb des R_3, nicht der hypothetischen M_4, womit die Lorentzgruppe hereinkäme.

Unter „quasistatisch“ wird verstanden, daß die Bewegung der Sonne relativ zu den Fixsternen im Vergleich zu der Lichtgeschwindigkeit gering sei. Was ja in der Tat der Fall ist. In der Sp. Rel.-Th. aber war gelehrt worden, es sei gar nicht zu entscheiden, ob die Sonne sich relativ zu den Fixsternen oder die Fixsterne relativ zur Sonne bewegen. Deshalb darf wohl eine relativistische Gravitationstheorie zwischen einem statischen und einem nichtstatischen Gravitationsfeld überhaupt nicht unterscheiden.

Der eigentliche Grund, weshalb die $g_{\mu\nu}$ nicht auch Funktionen von x_4 sein dürfen, ist natürlich der, daß auch im Newtonschen Gesetz nur die Raumkoordinaten vorkommen, aber nicht die Zeit. Wenigstens ist dies in der uns geläufigen Form des Newtonschen Gesetzes der Fall, nämlich Anziehungsgesetz $= \left(-\frac{k^2}{r^2}\right)$, woraus die Formeln (6) durch Anwendung des Parallelogramms der Beschleunigungen* abgeleitet sind. Nun darf im Zweikörperproblem, weil dessen Bahn sicher eben ist, die x_3-Koordinate ohne weiteres gleich Null gesetzt werden. Dann liefert die Lösung der Gleichungen (6) bekanntlich

$$\left.\begin{aligned} &r = a(1 - e\cos E) = f_1(E), \qquad M = E - e\sin E, \\ \text{also}\quad &E = f_2(M), \qquad M = nt + \varepsilon - \tilde{\omega} = f_3(t), \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

worin E die exzentrische, M die mittlere Anomalie, e die Exzentrizität, n die mittlere Bewegung, $\tilde{\omega}$ die Länge des Perihels, ε die Epoche ist. Damit ergibt sich schließlich $r = \Phi(t)$, also als Funktion der Zeit. Natürlich als periodische und wegen der Kompliziertheit der Reihenentwicklung $E = f_2(M)$ als reichlich verwickelte. Theoretisch wäre es aber denkbar, daß die Newtonsche Funktion k^2/r^2 (und die relativistischen $g_{\mu\nu}$) statt als Funktionen von r als solche von t (bzw. x_4) dargestellt würden, ohne daß das Feld aufhören müßte, „statisch“ zu sein.

Dagegen könnte man sich allerdings vorstellen, daß die Sonnenmasse keine Konstante wäre, sondern eine Funktion der Zeit. Dann müßte eben in (6) an die Stelle von k^2 ein Ausdruck der Form $k^2(1 + a_1 t + a_2 t^2 + \cdots)$ treten. Wie die relativistische Gravitation diesen Fall behandeln würde, sei dahingestellt.

---

* Die Rel.-Th. leugnet bekanntlich dieses Gesetz, wie sie schon das Gesetz des Parallelogramms der Geschwindigkeiten mit Rücksicht auf die Lorentzgruppe in Abrede ziehen muß.

§ 5. Noch immer ohne den $g_{\mu\nu}$ bestimmte Werte in Funktion von x_1, x_2, x_3 zuzuteilen, sei erinnert, daß der sogenannte „gemischte Krümmungstensor“ (E., S. 39)*, ein Tensor 4. Stufe, gegeben ist durch

$$R^{\cdots\varrho}_{\mu\nu\tau} = -\frac{\partial}{\partial x_\tau}\{\mu\nu,\varrho\} + \frac{\partial}{\partial x_\nu}\{\mu\tau,\varrho\} - \{\mu\nu,\alpha\}\{\alpha\tau,\varrho\} + \{\mu\tau,\alpha\}\{\alpha\nu,\varrho\}, \quad (\mu,\nu,\tau,\varrho = 1,2,3,4), \tag{13}$$

wobei ich, wie üblich, die Summationszeichen weglasse.

Dieser Tensor verschwindet für den Fall einer euklidischen Mannigfaltigkeit (hier M_4) unter Zugrundelegung beliebiger Koordinaten. Aus ihm folgt durch die im absoluten Differentialkalkül „Verjüngung“ genannte Operation (vgl. E., S. 39)**

$$G_{\mu\nu} = R^{\cdots\iota}_{\mu\nu\iota}$$

der kovariante Tensor zweiter Stufe:

$$G_{\mu\nu} = -\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\{\mu\nu,\alpha\} + \{\mu\alpha,\beta\}\{\nu\beta,\alpha\} + \frac{\partial^2}{\partial x_\mu \partial x_\nu}\lg\sqrt{-g} - \{\mu\nu,\alpha\}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\lg\sqrt{-g}, \tag{14}$$

worin $g = |g_{\mu\nu}|$ ist.

Dieser Tensor hat später den Namen „Einsteintensor“ erhalten. Deshalb, weil Einstein (E., S. 43) das Postulat aufgestellt, aber damit noch lange nicht bewiesen hat, daß dieser Tensor für das „materiefreie Gravitationsfeld“ verschwinden müsse. Unter „materiefrei“ verstand er (E., S. 42), daß das Feld frei sein soll, nicht nur von „Materie im üblichen Sinne“, sondern auch frei von einem elektromagnetischen Felde. Jenes Postulat („es liegt nahe, für das materiefreie Gravitationsfeld das Verschwinden des Tensors $G_{\mu\nu}$ zu verlangen“ — E., S. 43) ist natürlich nur eine Hypothese. Auch in modernster Fassung*** heißt es: „dieser Tensor wurde von Ricci zur näheren Untersuchung der Krümmungsverhältnisse**** einer M_n verwendet; später erkannte Einstein seine fundamentale Bedeutung in der Rel.-Th.“.

---

* Ein dreifach kovarianter, einfach kontravarianter Tensor. Unter „Riemann-Christoffelscher Tensor“ versteht die heutige Invariantentheorie (vgl. R. Weitzenböck, Invariantentheorie 1923, S. 336) einen anderen Tensor, nämlich den vierfach kovarianten Tensor $R_{\varrho\mu,\nu\tau}$.

** Einstein schreibt a. a. O. B statt G; letztere Bezeichnung ist aber seither allgemein üblich geworden.

*** T. Levi-Civita, Absoluter Differentialkalkül (übers. von Duschek), S. 111.

**** Dafür ist er vollkommen einwandfrei. Seine Verwendung als Gravitationsgesetz bedarf kritischer Prüfung.

§ 6. Wird in (14) $\sqrt{-g} = 1$ gesetzt, d. h. den $g_{\mu\nu}$ die Bedingung auferlegt, daß das Quadrat ihrer Determinante $= 1$ sein soll, so liegt hierin natürlich eine gewisse Einschränkung der durch (5) in § 1 festgesetzten (oder richtiger noch festzusetzenden) Krümmungsverhältnisse für die zur Abbildung der Gravitationswirkungen aufzustellende Hyperfläche oder, was dasselbe bedeutet, der dementsprechenden Metrik der relativistischen „Welt" oder der entsprechenden Definition des zugehörigen „Riemannschen Raumes". Denn* ein n-dimensionaler „Riemannscher Raum" ist eine n-dimensionale Mannigfaltigkeit, dem durch eine positiv definite quadratische Differentialform eine „Maßbestimmung" (eine bestimmte Metrik) aufgeprägt ist.

Bei dieser Gelegenheit darf daran erinnert werden, daß der Relativist die Festsetzung dieser Metrik auch mit dem nun nicht mehr ganz eindeutigen Ausdruck „Koordinatenwahl" bezeichnet. Daher gehört für ihn auch die Bedingung $\sqrt{-g} = 1$ einfach zur „Koordinatenwahl". Während dieser Begriff in der klassischen Mechanik ein scharf umschriebener war und auf jeden Fall das Mittransformieren der Zeit mit den (Raum-)Koordinaten ausschloß, ist er für den Relativisten gleichbedeutend geworden auch mit der Vornahme beliebiger Substitutionen (E., S. 13) in gerade vorliegende Formeln, z. B. in die Formel**

$$ds^2 = -(dX_1^2 + dX_2^2 + dX_3^2) + dX_4^2 \qquad (14a)$$

mit $ds \neq 0$, worin X_1, X_2, X_3 die kartesischen Koordinaten eines beliebigen, gleichförmig bewegten Massenpunktes sind, X_4 die Koordinate eines Lichtsignals. Die Beziehung (14a) ist sozusagen die Metrik des Schauplatzes der Sp. Rel.-Th. oder vielmehr die „Abwesenheit einer Metrik". „Freie Koordinatenwahl" im Sinne des Relativisten besagt also, daß man von (14a) zu (5), und umgekehrt, und weiter zu verschiedenen Arten von (5) durch beliebige lineare Transformationen

$$dX_i = \sum_\sigma a_{i\sigma} dx_\sigma, \quad i = 1, 2, 3, 4, \qquad (14b)$$

übergehen dürfe (vgl. E., S. 15), d. h. (14b) gibt in (14a) eingesetzt die Beziehung (5) usw. Man kann auf diese Weise von einer Metrik zur anderen, von einer Art von Krümmungsverhältnissen zu einer anderen Art übergehen. Und trotzdem soll der einmal statuierte Fundamentaltensor (5) seine fundamentale maßgebende Bedeutung behalten.

---

* Vgl. z. B. H. Weyl, Raum, Zeit, Materie, 5. Aufl., S. 87, 129.

** Weshalb der Galileianer sie nur für $ds = 0$ anerkennt, habe ich in früheren Aufsätzen wiederholt erläutert.

Die (willkürliche) Festsetzung $\sqrt{-g} = 1$ hat den formellen Vorteil, daß für die Berechnung der Krümmungen die beiden letzten Glieder auf der rechten Seite von (14) verschwinden (vgl. E., S. 40 oben). Damit vereinfacht sich Einsteins Hypothese vom Verschwinden des Tensors $G_{\mu\nu}$, d. h. vom Verschwinden seiner sämtlichen Komponenten, wodurch das „materiefreie" Gravitationsfeld definiert werden soll, zu

$$\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\{\mu\nu, \alpha\} + \{\mu\alpha, \beta\}\{\nu\beta, \alpha\} = 0 \qquad (15)$$

mit $\sqrt{-g} = 1$.

Dieses ist Einsteins Formel (47) (E., S. 43), d. h. seine berühmt gewordenen „Feldgleichungen der Gravitation".

Man wird indessen nicht behaupten dürfen, daß eine „Koordinatenwahl" mit $\sqrt{-g} \neq 1$, sofern nur $g \neq 0$ ist, der Theorie widerspräche. Es darf auch jetzt schon darauf hingewiesen werden, daß durch die Festsetzung $\sqrt{-g} = 1$, also durch die entsprechende Koordinatenwahl, und nur dadurch zwangläufig der in die M_4 (nach relativistischer Ausdrucksweise) „eingebettete" R_3 eine aneuklidische Struktur erhält, woran so zahlreiche Spekulationen geknüpft worden sind.

§ 7. Daß nun die Beziehungen (15) in der Tat „Gravitationsgleichungen" sind, hat Einstein freilich nirgends bewiesen. Er sagt (E., S. 43) zur Begründung lediglich, daß „der Wahl dieser Gleichungen ein Minimum von Willkür anhafte". Grund: „Es gibt außer $G_{\mu\nu}$ keinen Tensor zweiten Ranges, der aus den $g_{\mu\nu}$ und deren Ableitungen gebildet ist, keine höheren als zweite Ableitungen enthält und in letzteren linear ist." Der Galileianer vermag a priori nicht einzusehen, warum gerade die Gravitation durch Sätze oder vielmehr Ergebnisse der Invariantentheorie bedingt sein sollte. Auch schränkt Einstein (a. a. O. S. 43, Anm. 1) sein Postulat alsbald wieder ein: „Eigentlich läßt sich dies nur von dem Tensor $G_{\mu\nu} + \lambda g_{\mu\nu}$ ($g^{\alpha\beta} G_{\alpha\beta}$) behaupten, wobei λ eine Konstante ist. Setzt man jedoch diesen $= 0$, so kommt man wieder zu den Gleichungen $G_{\mu\nu} = 0$." Was freilich nicht hindert, daß er später dennoch die Beziehungen

$$G_{\mu\nu} = \lambda g_{\mu\nu} \qquad (16)$$

als strenge Gravitationsgleichungen aufstellt.

Ohne auf diese sogenannte kosmische Konstante λ näher einzugehen, weil sie für den hier vorliegenden Zweck völlig bedeutungslos ist, argumentiert der Galileianer: Ein Beweis dafür, daß die Gravitation durch (15) dargestellt oder auch nur bedingt sei, ist damit keineswegs erbracht, daß, wie die Invariantentheorie einwandfrei zeigt, $G_{\mu\nu}$ tatsächlich der

einzige Tensor 2. Stufe ist, der eine Invariante ist, wenn nämlich ds als eine solche vorausgesetzt* wurde. Schon deshalb nicht, weil ja (15) ebenso wie (5) überhaupt noch gar kein Gravitationsgesetz enthält, sondern je nach den Funktionswerten (in x_i), die den $g_{\mu\nu}$ zugewiesen werden, die verschiedensten Anziehungsgesetze in das gewissermaßen „leere Formular" (15) — wenigstens in weitgehender Näherung — hineingebracht werden können**, z. B. $f(r) = \text{const}$, $f(r) = \frac{k^2}{r^2}$ (Newton), $f(r) = \frac{\mu}{r^3}$, $f(r) = \mu r$ usw., deren Differentialgleichungen alle durch Quadraturen integriert werden können, sobald eben das Anziehungsgesetz $f(r)$ eine Funktion von r allein ist.

Trotzdem ist der Relativist in dem Glauben befangen (vgl. E., S. 43), die Hypothese $G_{\mu\nu} = 0$ sei dadurch bewiesen, daß diese Gleichungen in Verbindung mit (1), § 1 „in erster Näherung das Newtonsche Attraktionsgesetz, in zweiter die Erklärung der von Leverrier entdeckten (nach Anbringung der Störungskorrektionen übrigbleibenden) Perihelbewegung des Merkur liefern"***.

§ 8. Keinem Zweifel unterliegt, daß die reine, von jeder Beziehung zur Lorentzgruppe natürlich freie Invariantentheorie als solche den Tensor $g_{\mu\nu}dx^\mu dx^\nu$ als das Vorgegebene, also im Verhältnis zu den erst auf Grund dieses Tensors zu bildenden weiteren Differentialinvarianten als das Primäre ansieht. So steht z. B. in dem wohl hervorragendsten Werke über Invariantentheorie (R. Weitzenböck, S. 324): „Der wichtigste Fall ... tritt dann ein, wenn ein kovarianter Tensor $F = g_{\mu\nu}dx^\mu dx^\nu$ mit nicht verschwindender Diskriminante $|g_{\mu\nu}| \neq 0$ gegeben ist ..." und (a. a. O. S. 335) „... wenn der Tensor $g_{\mu\nu}$ allein gegeben ist ..."

Dort ist auch dargelegt, daß und warum der Tensor $g_{\mu\nu}$ keine Differentialinvariante erster Ordnung besitzt und von den Differentialinvarianten nullter Ordnung keine, außer der Diskriminante $|g_{\mu\nu}|$.

Übereinstimmend schreibt T. Levi-Civita**** (S. 49): „... es sei für eine n-dimensionale Mannigfaltigkeit eine quadratische Differentialform

---

* Dies wird im folgenden Paragraphen näher erläutert werden.

** Der Galileianer hält daher (15) in Verbindung mit (1) vielmehr für eine relativistische „Aptierung" aller denkbaren Anziehungsgesetze, nicht etwa für eine Verbesserung speziell des Newtonschen Gesetzes.

*** Diesen Beweis lieferten auch schon vor Jahren die Formeln von Gerber, und zwar ganz genau in der späteren Schreibung von Einstein; sie sind aber sicher falsch.

**** „Der absolute Differentialkalkül" (übersetzt von A. Duschek) 1928.

vorgegeben ... wir werden annehmen, daß ds invariant ist gegenüber beliebigen * Koordinatentransformationen; das System der $g_{\mu\nu}$ ist dann ein Tensor zweiter Stufe, der als kovarianter Maßtensor bezeichnet wird ...“

Damit ist also der „Riemannsche Raum“ (d. h. die Einstein-Grossmann-Welt, vgl. ZS. f. Phys. **55**, 80, 1929), die M_4 mit der „aufgeprägten“ Metrik $ds^2 = g_{\mu\nu}dx^\mu dx^\nu$, definiert, d. h. die Invarianz von ds^2 ist als Prämisse vorausgesetzt, und die Tensoren $R^{\cdots\varrho}_{\mu\nu\tau}$ und $G_{\mu\nu}$, die mit Hilfe der Invariantentheorie aus $g_{\mu\nu}$ abgeleitet werden, sind eben dann und nur dann Invarianten, wenn ds^2, d. h. der Tensor $g_{\mu\nu}$, eine solche ist. Sollte der Fundamentaltensor keine solche sein, d. h. seine Invarianz kein Naturgesetz darstellen, d. h. den tatsächlichen physikalischen Vorgängen nicht entsprechen (und auf diesem Standpunkt steht der Galileianer, weil er die Lorentzgruppe, die für ihn nur ein mathematischer Ausdruck des „Alsob“ bei relativen Bewegungen ist, als „Naturgesetz“ ablehnt), so kann auch die Invarianz (und implizite damit die Nullsetzung) der aus dem Tensor $g_{\mu\nu}$ abgeleiteten Tensoren $R^{\cdots\varrho}_{\mu\nu\tau}$ und $G_{\mu\nu}$ kein „Naturgesetz“ darstellen. Der Galileianer wird sich an den geistvollen Methoden der Invariantentheorie erfreuen, aber sich keineswegs dem Glauben hingeben, daß aus einer Invarianz gegenüber der Lorentzgruppe sich physikalische oder astronomische Erkenntnisse gewinnen lassen.

Die Lorentzgruppe hat, genau betrachtet, in der A. Rel.-Th. ihren Sinn überhaupt verloren. Denn sie bezieht sich ausschließlich auf relative Bewegungen, was bei allen Zentralbewegungen, also auch bei denen im Gravitationsfeld, gar nicht in Betracht kommt **. Wenigstens nicht in dem Sinne, den die Lorentztransformation ursprünglich im Auge hatte. Denn zur Unterscheidung der Bewegung eines Planeten „relativ zum Sonnenmittelpunkt“ von der „relativ zum gemeinsamen Schwerpunkt Sonne-Planet“, die in der klassischen Theorie eine einschneidende Rolle spielt, ist die Gravitatiostheorie der A. Rel.-Th. gar nicht gelangt, da sie mit dem Schwerpunkt gar nicht arbeiten kann.

Und schließlich: zugegeben, daß die Lorentzgruppe zu Recht bestände, daß der Tensor $g_{\mu\nu}$ ihr gegenüber invariant wäre und infolge-

* Das Mittransformieren der Zeit, worauf in der Hauptsache die Lorentzgruppe hinausläuft, lehnt der Galileianer, wie mehrfach betont, als Verkennung der Aberrationserscheinungen ab.

** Deshalb ist auch in der A. Rel.-Th. von Relativbewegungen überhaupt keine Rede mehr.

dessen ebenso auch die abgeleiteten Tensoren, so wäre damit noch immer nicht bewiesen, daß $G_{\mu\nu} = 0$ ausgerechnet die Gravitation darstellen oder bedingen müßte.

Dies scheint mir vielfach übersehen zu werden; denn mitunter wird stillschweigend angenommen, absoluter Differentialkalkül und Invariantentheorie auf der einen Seite und A. Rel.-Th. auf der anderen gehörten, weil sie in den neuen Lehrbüchern meist gemeinsam behandelt werden, unlösbar zusammen, oder sogar sie wären identische Begriffe: da die Feldgleichungen der A. Rel.-Th. auf der Invariantentheorie beruhen und da an der Invariantentheorie nicht zu zweifeln ist, müßten auch jene Feldgleichungen unanfechtbare Gravitationsgleichungen sein, weit bessere als die der klassischen Mechanik.

§ 9. Unter „Feldgleichungen" verstand Einstein ursprünglich, wie aus § 14 seiner „Grundlage usw." S. 42/43 hervorgeht, lediglich die dortige Beziehung (47), hier (15) in § 6, in die er dann (vgl. unten) das Newtonsche Gesetz (unter der unbewiesenen Voraussetzung, es sei „nur" eine Näherung) einsetzte, in der Annahme, das Ergebnis der Rechnung müßte dann das „wahre" Gravitationsgesetz liefern. Um die relativistischen Differentialgleichungen der Bewegung abzuleiten, die mit den Beobachtungen verglichen werden können (ds ist ja nur eine mathematische Fiktion und physikalisch sinnlos), genügen genau genommen die Gleichungen der geodätischen Linie (1), § 1 in Verbindung mit dem Fundamentaltensor (5), in dem aber die $g_{\mu\nu}$ so normiert werden müssen, daß sich das Ergebnis möglichst dem altbewährten Newtonschen Gesetz anschließt.

Der Tensor $G_{\mu\nu} = 0$ spielt eine durchaus sekundäre Rolle dadurch, daß er die „Koordinatenwahl" einigermaßen einschränkt, d. h. die sonst ganz unbeschränkten Möglichkeiten für „Aufprägung der Metrik" beeinflußt. Die stärkste Einschränkung dabei (und die folgenschwerste) ist offenbar die Forderung $\sqrt{-g} = 1$.

Dagegen trägt die Heranziehung der Hamiltonschen Funktion H und der Poissonschen Gleichung zur relativistischen Gravitationstheorie (E., § 15 bis 18) durchaus nichts bei, während man aus einzelnen Wendungen der Originalarbeit Einsteins folgern könnte, dies sei tatsächlich der Fall.

Die Hamiltonsche Funktion ist bekanntlich ursprünglich zur Erleichterung des Dreikörperproblems ersonnen worden. Ihre Verwendung im Zweikörperproblem, über das die A. Rel.-Th. bekanntlich nicht hinauskommt, ist vollkommen überflüssig.

Die Poissonsche Gleichung hat mit der Punktdynamik überhaupt nichts zu tun, sondern spielt erst für die genaue Berechnung der Anziehung von Ellipsoiden usw. eine Rolle, womit die relativistische Gravitationstheorie sich von vornherein überhaupt nicht befaßt hat.

§ 10. Auch die Erörterungen des gegenwärtigen Paragraphen, die den Anschluß an § 21 der Einsteinschen Originalarbeit (E., S. 57) zu gewinnen haben, lassen die Festsetzung der $g_{\mu\nu}$ als Funktionen der Raumkoordinaten* $x_1 x_2 x_3$ noch offen. Um mit den dortigen Formeln Einsteins in Übereinstimmung zu bleiben, wird bis auf weiteres die Lichtgeschwindigkeit als Einheit gewählt, d. h. es ist $dx_4 = dt$. Der Galileianer würde sagen: die Maßstäbe für das Diagramm (Schaubild), d. h. für die Minkowskiwelt, sind dementsprechend anzuordnen, daß die „Weltlinie" des Lichtsignals einen halben rechten Winkel mit der x_1- und x_4-Achse bildet. Der Physiker darf nicht vergessen, daß obige Einheit nicht eine dimensionslose Zahl $[l^0 t^0]$ ist, sondern die Dimension $[l t^{-1}]$ hat: dx_4 hat also die Dimension $[l t^0]$, dagegen dt die Dimension $[l^0 t]$. Die Metrik für die (gravitationsfreie) Minkowskiwelt ist also

$$ds^2 = -(dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2) + dx_4^2, \tag{17}$$

d. h. sie ist euklidisch im ganzen, ebenso wie hinsichtlich des „eingebetteten" R_3. Setzt man dieses Linienelement gleich Null und versteht unter x_1, x_2, x_3 die kartesischen Koordinaten eines Lichtsignals, wobei die Summe $dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2 = d\sigma^2$ das Wegeelement der Bewegung eines Lichtsignals vorstellt, so wird (17) zu

$$d\sigma^2 = dx_4^2, \tag{18}$$

d. h. wenn vorübergehend die Lichtgeschwindigkeit statt mit 1 wieder mit c bezeichnet wird ($x_4 = ct$), wird

$$\frac{d\sigma}{dt} = c. \tag{19}$$

Also bedeutet $ds^2 = 0$ nichts anderes als die Lichtgeschwindigkeit, somit eine Trivialität, die nur dann einen geheimnisvollen Anstrich bekommt, wenn diese Tatsache so formuliert wird: „In der Raum–Zeit-Welt ist das Linienelement der Lichtbewegung gleich Null."

---

* Wenn sie aber schließlich geschieht, so muß angegeben werden, was diese Koordinaten physikalisch bedeuten sollen. Eine allgemeine Redensart wie „krummlinige Koordinaten" würde überhaupt nichts aussagen. Auch müssen diese Koordinaten irgendwie in Beziehung zum Gravitationszentrum stehen, welchem System sie auch angehören mögen.

Nun ist hinreichend bekannt, daß die Geschwindigkeit $\beta = \frac{v}{c}$ eines Planeten im Sonnensystem eine sehr kleine Größe von der Ordnung 10^{-4} ist. Das hat zur Folge, daß auch in der Rel.-Th. dx_i/ds $(i = 1, 2, 3)$ von dieser Ordnung sein muß, während dx_4/ds der Einheit sehr nahekommt. In „erster Näherung" können also die Geschwindigkeiten der Planeten gegen die Lichtgeschwindigkeit vernachlässigt* werden, wobei auch der Relativist dt mit ds vertauschen darf, und es bleiben von (1) als Näherung die vier Gleichungen übrig

$$\frac{d^2 x_\tau}{dt^2} + \{4\,4, \tau\} = 0, \qquad \tau = 1, 2, 3, 4. \tag{20}$$

Aus der Beziehung (2) folgt, weil angenähert (ich folge Einstein)

$$g^{11} \cong g^{22} \cong g^{33} \cong -1, \qquad g^{44} \cong +1$$

ist:

$$\{4\,4, \tau\} = -[4\,4, \tau] \quad \text{für} \quad \tau = 1, 2, 3; \quad \{4\,4, 4\} = [4\,4, 4]. \tag{21}$$

Damit wird (20) zu

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2 x_\tau}{dt^2} &\cong [4\,4, \tau], \quad \tau = 1, 2, 3; \\ \frac{d^2 x_4}{dt^2} &\cong -[4\,4, 4]. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Da die $g_{\mu\nu}$ in der Rel.-Th. keine expliziten Funktionen von t bzw. x_4 sind**, müssen — vgl. (4) — alle $(\mu\nu, 4) = 0$ sein. Daher ist in Annäherung — wegen (21) — statt (22) mit (4)

$$\frac{d^2 x_4}{dt^2} \cong 0, \quad \text{also} \quad dx_4 \cong dt$$

(wie bereits vorausgesetzt) und

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} \cong -\frac{1}{2}(4\,4, i) \cong -\frac{1}{2}\frac{\partial g_{44}}{\partial x_i} \tag{23}$$

mit

$$i = 1, 2, 3.$$

Diese Formel (23) ist relativistisch.

§ 11. Erst jetzt kommt der Augenblick, in dem den $g_{\mu\nu}$ — d. h. zunächst nur der Komponente g_{44} — bestimmte Werte zugewiesen werden,

---

* Das tut die Sp. Rel.-Th. bekanntlich grundsätzlich, denn auf dieser Vernachlässigung beruht ja genau betrachtet die Lorentzgruppe. Vgl. W. Pauli, Enc. d. Math. Wiss., V, 2, S. 561: $c + v = c$.

** Vgl. oben § 4.

um das Newtonsche Gesetz (nicht etwa ein neu zu entdeckendes) genähert in den bisher „inhaltslosen" Formeln der A. Rel.-Th. unterzubringen. Dabei ist im Auge zu behalten, daß die Formel (23) einerseits eine rein relativistische ist, andererseits, daß (23) (vom relativistischen Standpunkt aus) eine Näherung sein soll. Der Galileianer würde statt (23) schreiben:

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} \equiv -\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{k^2}{c^2 r}\right) \cong -\frac{1}{2}\frac{\partial g_{44}}{\partial x_i}, \qquad (24)$$

$$\alpha = 2\frac{k^2}{c^2}, \quad i = 1, 2, 3.$$

Ob er hier trotz des relativistischen g_{44} die genäherte Gleichheit ($\cong$) durch die strenge ($=$) ersetzen darf, behält er einer genaueren Prüfung vor. Die Verhältnisse liegen insofern nicht einfach, als sonst die Relativitätstheorie grundsätzlich v gegen c vernachlässigt (darauf beruht ja die Lorentzgruppe), aber in den Erwägungen des § 10 (das ist E., § 21, S. 57 ff.) diese Vernachlässigung richtigerweise nur als „Näherung" betrachtet. Der Galileianer ist der Meinung: Wenn die Beziehungen

$$y = f[x] \quad \text{und} \quad x = \varphi(y) \qquad (25)$$

streng gelten, und wenn man außerdem eine Näherung

$$y \cong F[x] \qquad (26)$$

kennt, wobei natürlich F von f verschieden ist, so kann $F[\varphi(y)]$ niemals streng gleich y werden, was bei $f[\varphi(y)]$ natürlich der Fall ist.

Setzt also der Relativist in seine von ihm als streng richtig betrachteten Formeln eine nur näherungsweise geltende Beziehung ein, so darf er logischerweise gar nicht erwarten, daß das Endergebnis einer solchen Substitution etwas anderes sein könnte als wiederum nur eine Annäherung an die Wirklichkeit. Wären seine eigenen Formeln nur Näherungen, so könnte vielleicht der Glückszufall eintreten, daß die beiden Näherungen sich gegenseitig aufheben, und daß deshalb das Endresultat „richtig" wäre. Statt dessen argumentiert der Relativist:

A. Das Newtonsche Gesetz ist nur eine Näherung (in Wahrheit ist diese Annahme eine Hypothese, die der Relativist durch seine Rechnungen erst zu beweisen beabsichtigt).

B. Die Einsteinschen Formeln, insbesondere der durch die „Koordinatenwahl" normierte Fundamentaltensor $ds^2 = g_{\mu\nu}\, dx^\mu\, dx^\nu$, $\mu, \nu = 1, 2, 3, 4$, sind streng richtig. (Der Beweis, daß die „Welt" in der Tat so beschaffen sei, steht aus. Es wird „postuliert"; aber keines-

wegs auf Grund überwältigender Tatsachen, sondern nur auf Grund subjektiver Gedankengänge.)

C. Das als mangelhaft bewertete Newtonsche Gesetz wird in die „strengen" Formeln B eingesetzt. Daraus ergibt sich dann, was mathematisch unbestreitbar ist, ein abgeändertes Gravitationsgesetz; natürlich ein solches, das um Größen von der Ordnung $\beta^2 = \frac{v^2}{c^2}$ vom Newtonschen Gesetz abweicht*. Hieraus folgert der Relativist: Folglich ist die Hypothese A bewiesen, das Postulat B bestätigt und durch C das wahre Gravitationsgesetz entdeckt.

Der Galileianer dagegen ist geneigt, diese Art von Schlußfolgerungen für eine petitio principii zu halten. Er argumentiert lieber: Das Newtonsche Gesetz ist streng, weil kein vernünftiger Grund dagegen spricht. Leverriers Rechnungen sind keineswegs ein Gegengrund, da es zahlreiche Erklärungen für den Leverriereffekt** innerhalb des Newtonschen Gesetzes gibt. Die Einsteinschen Formeln sind mit der Auswirkung der abzulehnenden Lorentzgruppe behaftet und können darum das Gravitationsgesetz höchstens bis auf Größen von der Ordnung β^2 genau darstellen.

§ 12. Der Galileianer ist indessen bereit, versuchsweise mit den Einsteinschen Bewegungsgleichungen zu arbeiten. Er setzt versuchsweise ebenfalls

$$\frac{\partial g_{44}}{\partial r} = \frac{\alpha}{r^2} \tag{27}$$

(relativierter Newtonscher Fall) und findet hieraus durch Integration

$$g_{44} = \text{const} - \frac{\alpha}{r}. \tag{28}$$

Er ist aber nicht a priori davon überzeugt, daß die willkürliche Integrationskonstante genau gleich 1 sein müsse (vgl. unten § 13). Indes anerkennt er dankbar, daß der Relativist mit (28) — vgl. E., § 21, Formel (67) — das bewährte Newtonsche Gesetz offenbar möglichst

---

* Deshalb, weil allein schon die „Eigenzeit" $ds = dt.\sqrt{1-\beta^2}$ um Größen von solcher Ordnung von dt verschieden ist.

** Sein Betrag ist bekanntlich höchstwahrscheinlich nicht richtig. Daran gehen aber trotz der Arbeit E. Grossmanns, Astr. Nachr. **214**, 41 auch die neuesten Darstellungen der Rel.-Th., z. B. Levi-Civita (Duschek), a. a. O. S. 271, stillschweigend vorbei. Wir wissen nicht einmal, ob der Leverriereffekt überhaupt eine Konstante ist.

zu approximieren sucht, das der Galileianer, bis ihm zwingend das Gegenteil bewiesen wird, für streng richtig hält. Vor allem nämlich deshalb, weil Kräfte, die sich von einem Zentrum aus radialsymmetrisch, also kugelförmig ausbreiten, plausiblerweise mit zunehmender Kugeloberfläche $4r^2\pi$ an Intensität abnehmen dürften, folglich wohl den Ausdruck const/r^2 haben möchten. Er kann sich außerdem nicht entschließen, auf Grund von unbewiesenen Hypothesen und subjektiven Postulaten den Glauben an die Euklidizität des R_3 aufzugeben, der ihm weit natürlicher erscheint als der von ihm verlangte Glaube an die Realität einer Welt von vier Dimensionen.

Bei dieser Gelegenheit mag daran erinnert werden, daß z. B. die Annahme einer durch die Transformation*

$$\bar{r} = r\left(1 - 3\frac{k^2}{c^2 r}\right) \tag{29}$$

definierte Aneuklidizität des R_3 allein in Verbindung mit dem strengen Newtonschen Gesetz, aber ohne alle Rel.-Th., genau den Einsteinschen Periheleffekt liefert, dessen Identität mit dem Leverriereffekt von der Rel.-Th. behauptet wird. Genau denselben Effekt liefert u. a. die Transformation

$$\bar{r} = r\left[1 - \frac{3}{2}\frac{k^2 a(1-\varepsilon^2)}{c^2 r^2}\right]. \tag{29a}$$

Durch eine einfache Rechnung läßt sich zeigen, daß ein Drittel des Einsteinschen Periheleffekts auf Rechnung der behaupteten Aneuklidizität des in die M_4 „eingebetteten" R_3 kommt, zwei Drittel auf Rechnung der mehrfach erwähnten sogenannten „Eigenzeit" $ds = dt.\sqrt{1-\beta^2}$.

§ 13. Der Galileianer ist nicht veranlaßt, zu glauben, daß der Riemannsche Raum (oder eigentlich die Einstein-Grossmannsche Welt), definiert durch $ds^2 = g_{\mu\nu}\,dx^\mu\,dx^\nu$, zugleich mit z. B. den Schwarzschildschen Werten von $g_{\mu\nu}$ für $\alpha \to 0$ bzw. $r \to \infty$ tatsächlich in die Minkowskische Welt, d. h. einen feldfreien Raum, übergeht. Weil er nämlich diese nur für ein Hilfsdiagramm, nicht für eine Realität hält. Auch für den Relativisten kann übrigens die Minkowskiwelt strenggenommen gar nicht existieren. Denn lange, ehe der auf die Sonne bezogene Radiusvektor r „unendlich" groß wird, beginnt schon das Gravi-

* Vgl. G. v. Gleich, Astr. Nachr. **220**, 367, 1924. ε ist hier die Exzentrizität der Planetenbahn, a die Halbachse.

tationsfeld eines anderen Fixsterns usw. In etwa $1{,}3 \cdot 10^{13}$ km Entfernung z. B. schon das von α Centauri. Schon aus praktischen Gründen ist der Galileianer gar nicht genötigt zu glauben, daß es für die $g_{\mu\nu}$ überhaupt Grenzwerte $= \pm 1$ geben müßte. Überdies soll ja nach relativistischer Auffassung die Beziehung (23) bzw. (27) nur eine „Näherung" sein. Analog erlaubt er sich, vorzuschlagen, daß das Integral davon

$$g_{44} = 1 + q - \frac{\alpha}{r}$$

sein soll, worin q eine Konstante von derselben Größenordnung wie α ist. Daran kann auch der Relativist nichts aussetzen, der die Einstein-Grossmann-Welt für $r \to \infty$ nach der Minkowskiwelt „konvergieren" läßt. Denn der Galileianer wird einfach postulieren, es sei für r die neue Metrik $(1 + q)$ statt 1 einzuführen, die nur um Größen von der Ordnung β^2 von der alten verschieden ist; also eine affine Koordinatentransformation innerhalb der M_4. Es kann dann nicht geltend gemacht werden, die Annahme $q \neq 0$ verstoße gegen die Prinzipien der Rel.-Th.

Der Galileianer aber ist in der Lage, durch nachträgliche Bestimmung dieser kleinen Konstante q, sogar unter Aufrechterhaltung der relativistischen Formeln, das Newtonsche Gesetz noch besser zu approximieren: wie es sich zeigen wird, sogar absolut genau.

Logisch begründet ist das Auftreten der kleinen Konstante in (29) auch dadurch, daß (28) und (29) den Bau des Energieintegrals der klassischen Theorie aufweisen. Dieses lautet

$$\frac{1}{2} v^2 = \frac{k^2}{r} + h.$$

Hier ist die Konstante h (vgl. oben § 2) von den „Anfangsbedingungen" des Problems abhängig und definiert die Art des beschriebenen Kegelschnitts. Nur für die Parabel verschwindet h.

§ 14. Die Art und Weise, wie A. Einstein seinen Periheleffekt abgeleitet* hat, kann heute theoretisch und praktisch als überholt gelten. A. S. Eddington** hat die nach seiner Meinung allgemeinste Form des Linienelements für die Rel.-Th. aufgestellt, die ich ZS. f. Phys. **44**, 122 (7), 1927 zitiert habe. Indem Eddington sodann in genannter Formel

---

* Berl. Sitzungsber. 1915, S. 831 ff.

** Relativitätstheorie in mathematischer Behandlung (übers. v. A. Ostrowski) 1925, S. 115, Formel 38, 12.

$\mu = 0$ setzt (partikulare Lösung), erhält er den spezielleren Fundamentaltensor*

$$ds^2 = -e^{\lambda}dr^2 - r^2(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, dw^2) + e^{\nu}dx_4^2. \tag{30}$$

Hier sind λ und ν als Funktionen von r vorausgesetzt, aber als „willkürliche". Somit enthält dieser Fundamentaltensor vorderhand auch noch kein Gravitationsgesetz. Er ist, worauf nochmals hinzuweisen ist, das Primäre; während die aus ihm abzuleitenden Invarianten $R_{\mu\nu\tau}^{\cdots\varrho}$ [(13) in § 5] und $G_{\mu\nu}$ [ebenda (14)] sekundär sind. Sie sind nur dann Invarianten, falls (30) eine solche ist. Auch die Nullsetzung von $G_{\mu\nu}$ bedeutet noch kein „Gravitationsgesetz". $G_{\mu\nu}$ ist lediglich ein Tensor zur Darstellung der Krümmungsverhältnisse der hypothetischen Einstein-Grossmann-Welt. Das schlechthin Entscheidende und Bestimmende für diese ist eben der Fundamentaltensor (30) — „Koordinatenwahl" —, der der als euklidisch vorausgesetzten Minkowskiwelt eine Metrik „aufprägt" und sie damit zur („metrischen") Einstein-Grossmann-Welt („Riemannschen Raum") macht. Aber, wie betont, erst dann, wenn für λ und ν Funktionen von r eingesetzt worden sind.

Die Krümmungsverhältnisse dieser reinen Gedankenkonstruktion berühren den Galileianer durchaus nicht — daher auch die Einsteinschen Feldgleichungen nicht —, da er sie niemals als Ursache der Gravitationserscheinungen, sondern höchstens (vgl. oben § 2) als mathematisch interessante Transformation („Abbildung") der Gravitationswirkungen ansehen kann. Während der Relativist das Newtonsche Gesetz (aber „nur als Näherung") in jene Krümmungsformeln einsetzt und es eben dadurch derart zurechtschiebt, daß es — modifiziert — der Einsteinschen Hypothese $G_{\mu\nu} = 0$ genügt (die übrigens Einstein selbst später durch

$$G_{\mu\nu} = \lambda g_{\mu\nu} \tag{31}$$

ersetzt** hat), ist der Galileianer der Meinung, daß eben vielmehr die Krümmungsformeln derart ausgefüllt werden müßten, bis der beste

---

* A. a. O. S. 115, (38, 2); ich schreibe hier x_4 statt t, um von der Wahl der Einheit frei zu bleiben. Der Polarwinkel w wird zweckmäßig vom Perihel aus gerechnet, womit er zur „wahren Anomalie" wird und eine willkürliche Integrationskonstante herausfällt. Es ist klar, daß ν in der Exponentialfunktion e^{ν} mit dem laufenden Index ν der Tensoren nichts zu tun hat und ebensowenig λ mit der kosmischen Konstante λ in (16) und (31). (30) stimmt formell fast genau mit dem Schwarzschildschen Tensor überein.

** λ ist so klein angenommen, daß es sich den Beobachtungen unbedingt entzieht. Vgl. oben § 7.

Anschluß an das Newtonsche Gesetz erzielt wird. Denn für ihn ist dieses das Gegebene, nicht die Krümmungen einer nicht existierenden Welt.

§ 15. Der dem Fundamentaltensor (30) entsprechende Tensor $G_{\mu\nu}$ ist [vgl. Eddington, a. a. O. S. 118, (38, 61) bis (38, 65)]

$$\left.\begin{aligned} G_{11} &= \frac{1}{2}\nu'' + \frac{1}{4}\nu'^2 - \frac{1}{4}\lambda'\nu' - \frac{\lambda'}{r}, \\ G_{22} &= e^{-\lambda}\left[1 + \frac{1}{2}r(\nu' - \lambda')\right] - 1, \\ G_{33} &= G_{22}\sin^2\vartheta, \\ G_{44} &= -e^{\nu-\lambda}\left(\frac{1}{2}\nu'' + \frac{1}{4}\nu'^2 - \frac{1}{4}\lambda'\nu' + \frac{\nu'}{r}\right), \\ \text{übrige } G_{\mu\nu} &\equiv 0. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Der Galileianer ist der Ansicht, daß diejenigen Komponenten, die nicht identisch Null sind, also die hier angeschriebenen, derart als Funktionen von r bestimmt werden müßten, daß dem Newtonschen Gesetz genau genügt wird. Dann können allerdings G_{11}, G_{22}, G_{33}, G_{44} nicht gleich Null sein. Das ist aber auch kein Naturgesetz, sondern lediglich eine Hypothese von A. Einstein. Aber dann könnte dem Galileianer die Einstein-Grossmann-Welt immerhin als einwandfreie Abbildung der Gravitationswirkungen gelten. Allein der Relativist postuliert ohne weiteres: Sämtliche $G_{\mu\nu}$ sollen gleich Null sein. Die Begründung ist nur die: Es gibt keinen anderen aus den $g_{\mu\nu}$ ableitbaren kovarianten Tensor zweiter Stufe als $G_{\mu\nu}$. Folglich kann auch kein anderer gleich Null gesetzt werden (vgl. oben § 5 und E., S. 43).

Wird freilich $G_{11} = G_{22} = G_{33} = G_{44} = 0$ gesetzt, so wird

$$\lambda' = -\nu'. \tag{33}$$

Daß hieraus für den Galileianer analog auch $\lambda = -\nu$ folgen müßte, ist wegen des in § 13 Erwähnten damit noch nicht gesagt. Aber er kann auch mit dieser Vereinfachung noch weiterarbeiten. Der Fundamentaltensor ist nunmehr gegeben durch

$$g_{11} = -e^{-\nu},\quad g_{22} = -r^2,\quad g_{33} = -r^2\sin^2\vartheta,\quad g_{44} = +e^{\nu}, \tag{34}$$

alle übrigen $g_{\mu\nu} = 0$.

Damit wird die Diskriminante $= -r^4\sin^2\vartheta$, ist also keine Funktion von ν. Aber weil $g_{11} \neq -1$ ist, wird der in die M_4 „eingebettete" R_3 aneuklidisch (vgl. oben § 6). Den Prinzipien der Rel.-Th. würde es indes nicht zuwider sein, wenn $g_{11} = -1$ „gewählt" würde, womit er euklidisch bleiben würde. Nur die sogenannten Gravitationsgleichungen (15) (vgl. § 6) würden damit weniger einfach, weil dann die Diskriminante zu $-r^4\sin^2\vartheta\, e^{\nu}$, also eine Funktion von ν, würde.

Mit (34) werden die von Null verschiedenen Dreiindizessymbole:

$$\left.\begin{aligned}
&\{1\,1,\,1\} = -\frac{1}{2}\nu', \\
&\{1\,2,\,2\} = \{2\,1,\,2\} = \{1\,3,\,3\} = \{3\,1,\,3\} = \frac{1}{r}, \\
&\{1\,4,\,4\} = \{4\,1,\,4\} = +\frac{1}{2}\nu', \\
&\{2\,2,\,1\} = -r\,e^{\nu}; \quad \{3\,3,\,1\} = \{2\,2,\,1\}\sin^2\vartheta, \\
&\{4\,4,\,1\} = \frac{1}{2}\,e^{2\nu}\nu', \\
&\{2\,3,\,3\} = \{3\,2,\,3\} = \operatorname{ctg}\vartheta, \\
&\{3\,3,\,2\} = -\sin\vartheta\cos\vartheta.
\end{aligned}\right\} \tag{35}$$

§ 16. Da es sich augenscheinlich nur um ebene Bahnen handeln kann, darf $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ angesetzt werden, und damit ist

$$\cos\vartheta = \frac{d\vartheta}{dt} = \frac{d^2\vartheta}{dt^2} = 0.$$

Somit bleiben [aus Formel (1), § 1 auf Grund der Theorie der geodätischen Linie abgeleitet] als Differentialgleichungen für die Planetenbewegung nur die beiden übrig:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{d^2r}{dt^2} + c^2\{4\,4,\,1\} + \frac{dr^2}{dt^2}\left[\{1\,1,\,1\} - 2\cdot\{1\,4,\,4\}\right] + \frac{dw^2}{dt^2}\{2\,2,\,1\} = 0, \\
&\frac{d^2w}{dt^2} + 2\cdot\frac{dr}{dt}\frac{dw}{dt}\left[\{1\,2,\,2\} - \{1\,4,\,4\}\right] = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{36}$$

Um die Auswirkungen dieser relativistischen Formeln auf die Bahn eines Planeten zu ermitteln, ist (35) in (36) einzusetzen. Das gibt

$$\left.\begin{aligned}
&\ddot{r} + \frac{c^2}{2}\,e^{2\nu}\nu' - \frac{3}{2}\nu'\cdot\dot{r}^2 - r\,\dot{w}^2 e^{\nu} = 0, \\
&\frac{d}{dt}(r^2\dot{w}) - r^2\dot{r}\dot{w}\nu' = 0,
\end{aligned}\right\} \tag{37}$$

worin noch immer keinerlei Anziehungsgesetz enthalten ist.

Nun verlangt das Newtonsche Gesetz, wenn die Bewegung des Planeten durch eine „störende Kraft“ gestört wird, deren Komponente in Verlängerung des Radiusvektors gleich R und senkrecht dazu in der Bewegungsrichtung gleich S ist,

$$\left.\begin{aligned}
&\ddot{r} + \frac{k^2}{r^2} - r\,\dot{w}^2 = R, \\
&\frac{d}{dt}(r^2\dot{w}) = rS
\end{aligned}\right\} \tag{38}$$

(ohne störende Kraft wären natürlich R und S gleich Null).

Faßt man die Abweichung der relativistischen Formeln von den ungestörten Newtonschen Gleichungen* als jene störende Kraft auf, so ergibt eine einfache Rechnung — aus (37) —

$$\left.\begin{aligned} R &= \frac{k^2}{r^2} - \frac{c^2}{2}\cdot e^{2\nu}\nu' + (e^\nu - 1)\, r\dot{w}^2 + \frac{3}{2}\nu'\cdot\dot{r}^2, \\ S &= r^{-1}\cdot k\cdot\sqrt{p}\cdot e^\nu\cdot\nu'\dot{r}, \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

und dies liefert, wenn ε die Exzentrizität der Planetenbahn, $\tilde{\omega}$ die Länge des Perihels ist, als Differentialgleichung für die Bewegung des Perihels

$$\varepsilon\frac{d\tilde{\omega}}{dw} = \cos w\left[\frac{r^2}{\alpha}e^{2\nu}\nu' - 1 - (e^\nu - 1)\frac{p}{r} - \frac{3}{2}\nu'\frac{\varepsilon^2 r^2}{p}\sin^2 w\right] + \frac{\varepsilon r^2}{p}(2 + \varepsilon\cos w)\sin^2 w\, e^\nu\nu', \tag{40}$$

wofür man in der hier maßgebenden Annäherung** schreiben darf:

$$\varepsilon\frac{d\tilde{\omega}}{dw} = \cos w\left[\frac{r^2}{\alpha}(1 + 2\nu)\nu' - 1 - \nu\frac{p}{r} - \frac{3}{2}\nu'\frac{\varepsilon^2 r^2}{p}\sin^2 w\right] + \frac{\varepsilon r^2}{p}\sin^2 w\,(2 + \varepsilon\cos w)\cdot\nu'. \tag{41}$$

§ 17. Die Normierung von ν, also des Fundamentaltensors, bleibt auch jetzt noch frei. Vor der Integration bleibt indes nichts anderes übrig, als für ν und ν' bestimmte Funktionen von r oder vielmehr von $w\left(\frac{1}{r} = \frac{1}{p}(1 + \varepsilon\cos w);\quad p = a(1 - \varepsilon^2)\right)$ einzusetzen.

Der Galileianer, zum Kompromiß geneigt, setzt — vgl. § 13, (29) —

$$e^\nu = 1 + q - \frac{\alpha}{r};\quad \alpha = 2\frac{k^2}{c^2}, \tag{42}$$

jedoch mit der Absicht, die willkürliche Konstante q möglichst genau dem Newtonschen Gesetz anzupassen. Der Relativist behauptet allerdings, q müsse gleich Null sein; beweisen kann er es nicht. Aus (42) folgt für beide Gegner

$$\nu = \ln\left(1 + q - \frac{\alpha}{r}\right) \cong q_1 - \frac{\alpha}{r}B - \frac{1}{2}\frac{\alpha^2}{r^2}, \tag{43}$$

worin

$$q_1 = q - \frac{1}{2}q^2 + \frac{1}{3}q^3 - \cdots,\quad B = 1 - q \tag{44}$$

---

* Damit legt man als „Näherung" die Bahnkurve als Ellipse fest, führt also implizite das Newtonsche Gesetz ein.

** Die Quadrate und Produkte von ν und ν' dürfen unterdrückt werden, außer im ersten Gliede.

ist. Damit wird

$$v' \cong \frac{\alpha}{r^2} B + \frac{\alpha^2}{r^3} \tag{43a}$$

und, indem

$$(1 - 2q_1) = A \tag{45}$$

gesetzt wird, liefert die Integration von (41) bezüglich w zwischen den Grenzen 0 und 2π auf hinlänglich bekannte Weise als Fortschreiten des Perihels während eines Planetenumlaufs

$$\Delta\tilde{\omega} = \frac{\alpha\pi}{p}\left(4B + A - 2B^2 - q_1\frac{p}{\alpha}\right). \tag{46}$$

Wird A, B, q_1 eingesetzt unter der Berücksichtigung, daß q von der Größenordnung α vorausgesetzt wurde und weil α^2 sich der Beobachtung entzieht, so folgt

$$\Delta\tilde{\omega} = \frac{3\alpha\pi}{p} - q\pi. \tag{47}$$

Diese Formel liefert für $q = 0$, wie zu erwarten war, den Einsteinschen Periheleffekt, nämlich

$$\frac{3\alpha\pi}{p} = 6\frac{k^2\pi}{c^2 p}, \tag{48}$$

oder für Merkur 0,43 Bogensekunden im Jahre. Dieses Ergebnis (für $q = 0$) wurde erzielt auf Grund dessen, daß das Einsteinsche Postulat gläubig als Naturgesetz hingenommen wurde. Der Galileianer hat sich indessen (vgl. § 13) vorbehalten, die kleine Konstante q so zu bestimmen, daß das Newtonsche Gesetz nicht nur leidlich, sondern möglichst genau approximiert wird, und erlaubt sich,

$$q = 3\frac{\alpha}{p} = 6\frac{k^2}{c^2 a(1-\varepsilon^2)} \tag{49}$$

zu postulieren. Falls er nämlich die Formeln (30), (32), (33), (34), (35), (36) überhaupt benutzen will, was er ja gar nicht nötig hat. Damit wird (47) zu

$$\Delta\tilde{\omega} = 0, \tag{50}$$

d. h. die Ellipse ist fest und die völlige Übereinstimmung auch der relativistischen Formeln mit dem Newtonschen Gesetz ist hergestellt. Allerdings ist damit der Einsteinsche Periheleffekt (wie schon am Ende von § 11 angedeutet) lediglich als Mangel der relativistischen Methoden nachgewiesen, und durchaus nicht etwa als Naturgesetz. Auf keinen Fall aber darf irgend ein (sicher oder angeblich beobachteter) Betrag von „anomaler“ Perihelbewegung des Merkur als Beweismittel

für die Rel.-Th. angeführt oder gar behauptet werden, durch die Rel.-Th. sei das Newtonsche Gesetz „verbessert", und, unter Vergleichen mit Kopernikus, Kepler und Newton, es sei jetzt erst das wahre Gesetz der Himmelsmechanik entdeckt worden.

§ 18. Wie bereits angedeutet (siehe § 7) kann statt (27) (innerhalb der Rel.-Th.) angesetzt werden

$$\frac{\partial g_{44}}{\partial r} = \gamma r. \tag{51}$$

Dies würde ein Anziehungsgesetz bedeuten, das möglicherweise für kugelförmige Sternhaufen (ohne Zentralstern) in Betracht kommt. Daraus würde durch Integration folgen

$$g_{44} = \text{const} + \tfrac{1}{2}\gamma r^2. \tag{52}$$

Hier würde der Galileianer wiederum die Konstante gleich $(1 + q)$ setzen, um die strenge Übereinstimmung mit dem Anziehungsgesetz $f(r) = \gamma r$ durch entsprechende Bestimmung von q herbeizuführen. Der Relativist dagegen würde wohl $q = 0$ postulieren und auch hier — mutatis mutandis — seinen gewünschten Relativitätseffekt erhalten.

Auf weitere Beispiele einer derart relativierten Dynamik einzugehen, erscheint nicht erforderlich.

§ 19. Zu allen vorstehenden Betrachtungen war es, wie nochmals zu betonen ist, durchaus entbehrlich, auf die Hamiltonsche Funktion oder die Poissonsche Gleichung einzugehen* (vgl. E., § 15 bis 17), wie aus der grundlegenden Abhandlung A. Einsteins (E., § 21, S. 59) irrtümlich geschlossen werden könnte.

Kaum nötig ist es, hinzuzufügen, daß im Newtonschen Falle (27) offenbar die relativistischen Formeln im Verein mit (42) und mit Freibehaltung der Verfügung über q jeden beliebigen Betrag eines Leverriereffekts mit einem Einstein-Periheleffekt ohne weiteres identifizieren können. Was freilich der Galileianer wegen seiner grundsätzlichen Bedenken gegen die Lorentzgruppe unterlassen wird.

§ 20. Ebensowenig wird er indessen glauben, daß der gleich Null gesetzte Fundamentaltensor (34), mit oder ohne die Beziehung (42), die Lichtbewegung im Gravitationsfeld darstellt. Was in der feldfreien Minkowskiwelt mit $g_{11} = g_{22} = g_{33} = -1$, $g_{44} = +1$ aus allerdings rein formalen Gründen fraglos der Fall** sein müßte. Denn

---

* Ich hoffe dies in einer späteren Arbeit noch näher erläutern zu können; vgl. im übrigen oben § 9.

** Vgl. Formel (17) in § 10.

der Galileianer hält es aus logischen Gründen gar nicht für möglich, daß auf rein rechnerischem Wege die physikalische Frage entschieden werden könnte, ob die Lichtquanten der Gravitation unterliegen oder nicht. Da das Licht wohl ohne Frage als ein elektromagnetischer Vorgang angesehen werden muß und ja auch nachweislich von elektromagnetischen Feldern beeinflußt wird, erscheint es einleuchtend, daß solche Felder auch auf die Geschwindigkeit des Lichtes einwirken könnten. Ob aber auch Gravitationsfelder, das hält der Galileianer zwar nicht für ausgeschlossen, aber für eine offene Frage, bis ein einwandfreier Beweis vorliegt. Die Lichtablenkung am Sonnenrand könnte nur dann als solcher gelten, wenn gleichzeitig die Abwesenheit eines elektromagnetischen Feldes — und auch sonstiger Ursachen, wie lichtbrechender Medien — bewiesen würde. Der Galileianer hält im übrigen ein Gravitationsfeld und ein elektromagnetisches Feld für grundverschiedene Dinge. Bis zum physikalischen Beweis des Gegenteils. Auch dann, wenn sich mathematische Formeln ausfindig machen lassen, die beide Arten von Feldern gleichzeitig in sich begreifen.

Ludwigsburg, 5. Mai 1929.

Das Strahlungsgesetz nach der Schrödingerschen Theorie.

Von **K. C. Kar** und **K. K. Mukherji** in Calcutta.

(Eingegangen am 22. Mai 1929.)

Um die Plancksche Strahlungsformel nach der Methode von Bose* oder Kar** abzuleiten, nimmt man an, daß eine Zelle im Phasenraum den Energiebedarf $n h \nu$ besitzen kann. Im folgenden wird gezeigt, daß man die Plancksche Strahlungsformel selbst mit dem Schrödingerschen Werte*** von $h\nu$-Zahlen erhält.

Es wird die Karsche Methode benutzt. Nach der Karschen Statistik**** haben wir, wenn wir n in $\frac{2n+1}{2} \cdot h\nu$ gleich 0, 1, 2, ... nehmen,

$$\left.\begin{aligned} p_0^s &= A_s e^{\frac{\psi_s}{kT}} \cdot e^{-\frac{h\nu_s}{2kT}}, \\ p_1^s &= A_s e^{\frac{\psi_s}{kT}} \cdot e^{-\frac{3h\nu_s}{2kT}}, \\ p_2^s &= A_s e^{\frac{\psi_s}{kT}} \cdot e^{-\frac{5h\nu_s}{2kT}}, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

wo

$$\sum_n^{0,\infty} p_n^s = A_s \quad \text{(die Zahl der } s\text{-Zellen)} \tag{2}$$

und ψ_s die freie Energie jeder s-Zelle.

Wir haben dann nach (1) mit Rücksicht auf (2)

$$e^{\frac{\psi_s}{kT}} = e^{\frac{h\nu_s}{2kT}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{kT}}\right) \tag{3}$$

Nun haben wir

$$E_s = \sum_n^{0,\infty} n h \nu_s p_n^s . \tag{4}$$

Mit Rücksicht auf (1) folgt daraus nach (4)

$$E_s = \frac{A_s \cdot h\nu_s e^{\frac{\psi_s}{kT}} \cdot e^{-\frac{3h\nu_s}{2kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{kT}}\right)^2} . \tag{5}$$

---

* S. N. Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924.

** K. C. Kar, Phys. ZS. **28**, 300, 1927; siehe auch für die allgemeine Statistik K. C. Kar und R. C. Mazumdar, ZS. f. Phys. (im Druck).

*** E. Schrödinger, Abhandl. zur Wellenmechanik.

**** K. C. Kar, l. c.

Durch Kombinieren von (3) und (5) hat man

$$E_s = A_s \cdot h\nu_s \cdot \frac{e^{-\frac{h\nu_s}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_s}{kT}}} \tag{6}$$

oder

$$E = \sum_s A_s h\nu_s \frac{e^{-\frac{h\nu_s}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_s}{kT}}} \tag{7}$$

Das ist die Plancksche Strahlungsformel.

Kalkutta, Physik. Laboratorium, Presidency College, April 1929.

Der Fizeausche Versuch und die spezielle Relativitätstheorie.

Von **Wilhelm Krottmayer** in Wien.

(Eingegangen am 23. Mai 1929.)

Durch die bisher übliche Entwicklung des Fizeauschen Versuches mittels der speziellen Relativitätstheorie erhielt man den Fresnelschen Mitführungskoeffizieten. Wie im folgenden bewiesen wird, enthält diese Entwicklung einen Fehler, bei dessen Ausschaltung man durch die spezielle Relativitätstheorie für den Fizeauschen Versuch ein vom Ergebnisse desselben wesentlich abweichendes Resultat erhält.

Den für die Ableitung des Fizeauschen Versuchs bzw. des Fresnelschen Mitführungskoeffizienten in Betracht kommenden Ausdruck der speziellen Relativitätstheorie, nämlich das Additionstheorem der Geschwindigkeiten, erhält man einfach aus den Gleichungen der speziellen Lorentztransformation

$$x' = \beta\,(x - v\,t), \quad y' = y, \quad z' = z, \quad t' = \beta\left(t - \frac{v}{c^2}\,x\right)$$

bzw.

$$x = \beta\,(x' + v\,t'), \quad y = y', \quad z = z', \quad t = \beta\left(t' + \frac{v}{c^2}\,x'\right),$$

wobei

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Bewegt sich ein Körper mit Bezug auf das bewegte Koordinatensystem mit der Geschwindigkeit q in der Richtung der positiven x'-Achse, so daß $x' = q\,t'$, so ist die Geschwindigkeit Q dieses Körpers mit Bezug auf das ruhende Koordinatensystem

$$Q = \frac{x}{t} = \frac{\beta\,(x' + v\,t')}{\beta\left(t' + \frac{v}{c^2}\,x'\right)}.$$

Substituiert man darin $x' = q\,t'$, so erhält man

$$Q = \frac{q + v}{1 + \frac{q \cdot v}{c^2}},$$

das ist das Additionstheorem der Geschwindigkeiten der speziellen Relativitätstheorie.

Nun ist jedoch bei der Anwendung auf den Fizeauschen Versuch zu berücksichtigen, daß bei diesem Versuch die beiden zur Interferenz gelangenden Lichtstrahlen ihren Weg durch Wasser nehmen, in welchem die Lichtgeschwindigkeit c/n ist*, wenn man unter n den Lichtbrechungsexponenten des Wassers versteht. In den oben angeführten Formeln der speziellen Lorentztransformation und des daraus abgeleiteten Additionstheorems der Geschwindigkeiten ist jedoch die Lichtgeschwindigkeit c stets mit Bezug auf das Vakuum oder die Luft ($n \sim 1$) gedacht.

Erfolgt daher die Lichtfortpflanzung in einem Medium, dessen Lichtbrechungsexponent n von 1 abweicht, so ergibt dies unter entsprechender Berücksichtigung bei den Formeln der speziellen Lorentztransformation für das Additionstheorem der Geschwindigkeiten den Wert

$$Q = \frac{q + v}{1 + q \cdot v \cdot \frac{n^2}{c^2}}.$$

Wendet man nun diesen Ausdruck auf den Fizeauschen Versuch an, indem man für die Lichtgeschwindigkeit in der bewegten Flüssigkeit mit Bezug auf diese bewegte Flüssigkeit (siehe die Anmerkung am Fuß dieser Seite) $q = c/n$ setzt, während v die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit mit Bezug auf die Röhre (durch welche bei diesem Versuch die Flüssigkeit strömt) bedeutet, so erhält man als Geschwindigkeit des durch diese strömende Flüssigkeit gehenden Lichtstrahles mit Bezug auf die Röhre

$$u = \frac{\frac{c}{n} + v}{1 + \frac{c}{n} v \frac{n^2}{c^2}} = \frac{c}{n}.$$

Die spezielle Relativitätstheorie bringt demnach keine Ableitung des aus dem Fizeauschen Versuch sich ergebenden sogenannten Fresnelschen Mitführungskoeffizienten

$$\frac{c}{n} + v\left(1 - \frac{1}{n^2}\right).$$

---

* Die Lichtgeschwindigkeit c/n in der ruhenden Flüssigkeit ist entsprechend dem Prinzip von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit gleich der Lichtgeschwindigkeit c/n in der bewegten Flüssigkeit mit Bezug auf diese bewegte Flüssigkeit.

Bei der bisher üblichen Entwicklung dieses Fresnelschen Mitführungskoeffizienten aus dem Additionstheorem der Geschwindigkeiten der speziellen Relativitätstheorie wurde

$$u = \frac{\frac{c}{n} + v}{1 + \frac{c}{n} v \frac{1}{c^2}} = \frac{c}{n} + v - \frac{v}{n^2} - \frac{v^2}{c.n} - \cdots$$

gesetzt und hieraus unter Vernachlässigung der Glieder dieser Reihe vom vierten ab

$$u = \frac{c}{n} + v\left(1 - \frac{1}{n^2}\right),$$

das ist der Fresnelsche Mitführungskoeffizient, erhalten. Es wurde daher irrtümlich im Nenner des Ausdruckes

$$u = \frac{\frac{c}{n} + v}{1 + \frac{c}{n} v \frac{n^2}{c^2}}$$

anstatt $\frac{n^2}{c^2}$ nur $\frac{1}{c^2}$ gesetzt.

(Mitteilung aus dem Einsteinturm, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.)

Über Hyperfeinstrukturen in Triplettspektren und ihre Bedeutung für die Bestimmung von Kernmomenten.

(2. Mitteilung.)

Von **H. Schüler** und **H. Brück** in Potsdam.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juni 1929.)

Die Annahme eines für alle Atomzustände konstanten Kernmomentes bedingt die Einführung neuer Termschemata, die wie früher für Dublett- hier für Triplettspektren diskutiert werden. Die Betrachtung des Cd ergibt danach für seine verschiedenen Isotopen 2 Gruppen mit den Kernmomenten $i = 0$ und $i = 1/2$. Am Schlusse der Arbeit sind in einer Tabelle die bisherigen Ergebnisse zusammengestellt und kurz diskutiert.

Einleitung: In einer vorhergehenden Mitteilung* haben die Verfasser den Versuch gemacht, Hyperfeinstrukturen durch die Einführung einer neuen Quantenzahl i zu deuten. Dabei ist als wesentlich vorausgesetzt, daß i, welches als mechanisches Impulsmoment des Kerns gedacht ist**, für alle durch die Quantenzahlen n, l und j bestimmten Atomzustände den gleichen Wert besitzt. Unter dieser Annahme sind ganz allgemein die den Hyperfeinstrukturen zugehörigen Termschemata durch die energetisch verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten des Atomäußeren zu dem Momente des Kerns bestimmt. Im Gegensatz zu den Einordnungsversuchen von Joos*** und Ruark und Chenault**** sind auf diese Weise unter der Annahme eines bestimmten i Termwerte und Quantenzahlen in eindeutiger Weise festgelegt. Was den Wert des Kernmomentes i betrifft, so ist dieses, wie bereits oben betont, für alle Zustände desselben Atoms konstant. Es kann seinen Wert ändern einmal beim Übergang von einem zu einem anderen Element und, falls das betreffende Element Isotope hat, auch innerhalb desselben Elementes beim Übergang zwischen 2 Isotopen.

In der oben erwähnten Mitteilung der Verfasser sind diese Ansätze für den Fall der Dublettspektren, und zwar für die S–P-Kombinationen derselben durchgeführt. Im folgenden sollen unter Zugrundelegung der gleichen Annahmen die Triplettspektren diskutiert werden.

* H. Schüler und H. Brück, ZS. f. Phys. **55**, 575, 1929.

** Vgl. auch W. Pauli jun., Naturwissensch. **12**, 741, 1924.

*** G. Joos, Phys. ZS. **26**, 380, 1925.

**** A. E. Ruark, R. L. Chenault, Phil. Mag. **50**, 937, 1925; A. E. Ruark, ebenda **50**, 977, 1925.

In Fig. 1 sind für den einfachen Fall des S_1- P_0- P_1- P_2-Tripletts die Termschemata aufgezeichnet, die sich unter der Annahme verschiedener Kernmomente i von der Größe $^1/_2$, $^3/_2$ oder 1,2 ergeben. Höhere Werte von i lassen sich analog darstellen. Wie in der früheren Arbeit sind

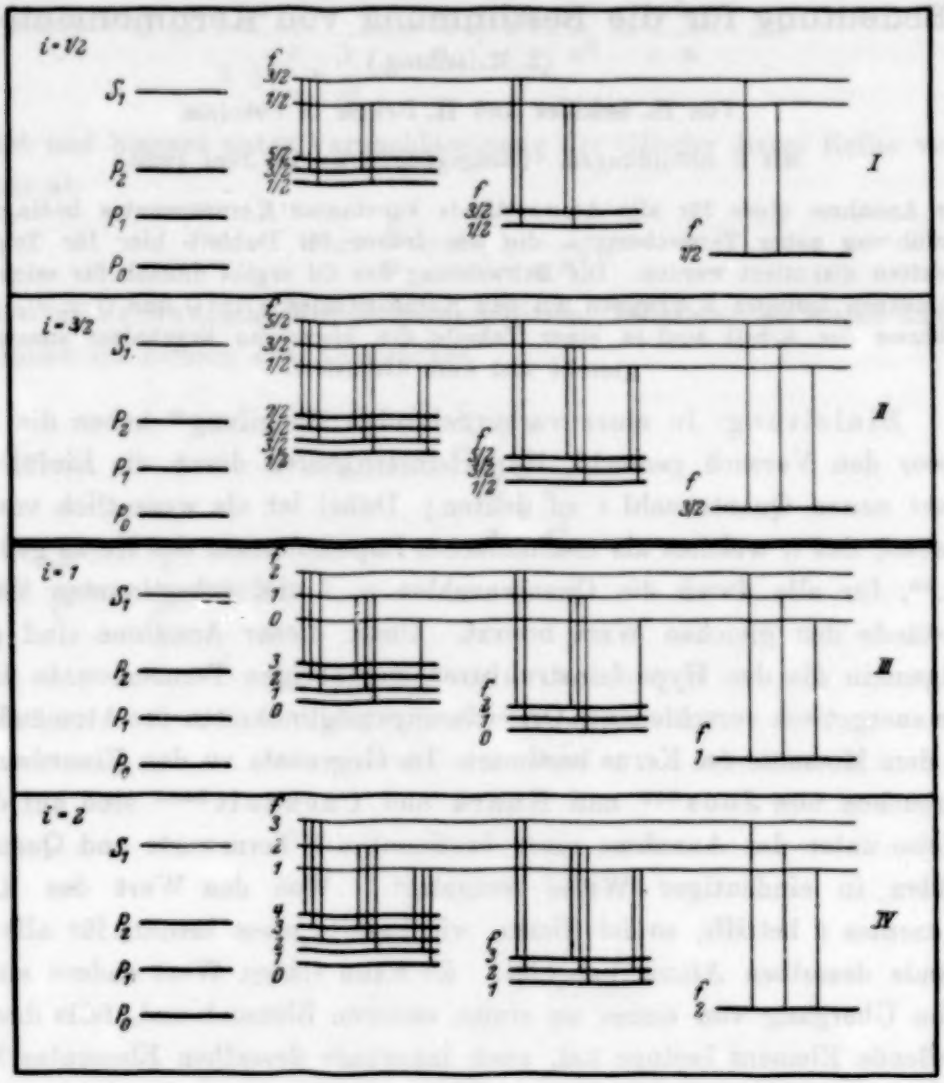


Fig. 1.

auch hier jedem Term die Quantenzahlen f beigefügt, die sich aus j und i additiv zusammensetzen ($f = i + m$, wo $m = j, j-1, \ldots, -j+1, -j$)*. Wie man aus dem Schema ersieht, können die Verhältnisse recht kompliziert werden.

* Von vornherein besteht auch die Möglichkeit, nicht i, sondern j als Vorzugsrichtung anzunehmen, derart, daß $f = j + n$ gesetzt wird, wo: $n = i, i-1, \ldots, -i+1, -i$ ist. Diese Annahme stößt aber bei den Feinstrukturen der Bi-Linie 4722, die von Back und Goudsmit (ZS. f. Phys. 47, 174, 1928) untersucht worden

Nachstehend soll nun versucht werden, die beim Cadmium beobachteten Hyperfeinstrukturen in eines dieser Termschemata einzuordnen. Cd ist wegen der hinreichend genauen Kenntnis seiner Isotope für eine derartige Untersuchung besonders geeignet, auch liegt für seine Fein-

Tabelle 1.

4678 $2\,^3P_0 - 2\,^3S_1$	— 137			
	(0)	397		
	260			
4800 $2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$	— 266			
	— 60	206		393
	(0)		397	
	127	210		
	337			
5086 $2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$	— 290			
	(0)	394		
	104			
3081 $2\,^3P_0 - 3\,^3S_1$	— 242			
	(0)	369		
	127			
3133 $2\,^3P_1 - 3\,^1S_1$	— 260			
	— 60	200		370
	(0)		385	
	110	215		
	325			
2734 $2\,^3P_0 - 4\,^3S_1$	— 127			
	(0)	354		
	227			
2775 $2\,^3P_1 - 4\,^3S_1$	— 256			
	— 60	196		360
	(0)		377	
	104	213		
	317			

strukturen in mehreren Arbeiten ein reiches experimentelles Material vor. Wir werden hier besonders die guten umfangreichen Ergebnisse von Anneliese Schrammen* benutzen.

ist, auf Schwierigkeiten. An Stelle der 16 theoretisch erwarteten Linien werden nur 6 entsprechend dem ersten Schema beobachtet. Eine Entscheidung darüber, ob beide Möglichkeiten in Frage kommen, dürften weitere Untersuchungen liefern. Bemerkt sei, daß für die von uns allein untersuchten Elemente Cd und Tl beide Fälle die gleichen Resultate ergeben.

* A. Schrammen, Ann. d. Phys. **83**, 1161, 1927; ebenda **87**, 638, 1928. Vgl. auch McNair, Phil. Mag. (7) **2**, 613, 1926. Für die Güte der Beobachtungen von A. Schrammen spricht vor allem die Erwähnung eines nicht getrennten Trabanten bei der Linie 4800, den der eine der Verfasser, H. Schüler, mit Sicherheit nachweisen konnte.

Die Tabelle 1 ergibt die Zusammenstellung der untersuchten S–P-Kombinationen, die hier in erster Linie betrachtet werden sollen.

Bei der Betrachtung des Grundtripletts mit den Linien 4678, 4800, 5086 zeigt sich, daß die gleiche Differenz $\Delta\nu = 0{,}397$ bei allen 3 Linien auftritt, während eine zweite gemeinsame Differenz nicht vorhanden ist. Da diese 3 Linien den $2\,^3S_1$-Term gemeinsam haben, deutet dieser Befund darauf hin, daß dieser Term in zwei Niveaus mit der Differenz $\Delta\nu = 0{,}397$ aufgespalten ist. Nach Fig. 1 ist aber eine Aufspaltung des $2\,^3S_1$-Terms in 2 Terme nur möglich für den Fall eines Kernmomentes $i = {}^1/_2$, da jeder andere Wert von i eine dreifache Aufspaltung verlangt. Eine Unterbringung der Cd-Linien in das für $i = {}^1/_2$ geltende Termschema scheint aber sonst auf Schwierigkeiten zu stoßen, da z. B. für $2\,^3P_0 - 2\,^3S_1$ 2 Komponenten theoretisch erwartet werden, während man 3 beobachtet, und in ähnlicher Weise bei $2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$ 5 statt 4 Linien vorhanden sind. Dieser Widerspruch ist aber nur scheinbar. Eine Betrachtung der Strukturbilder dieser Linien zeigt nämlich, daß eine bestimmte Komponente stets ganz besondere Intensität besitzt, und zwar dieselbe, die an der Differenz 0,397 nicht beteiligt ist. Es liegt deshalb der Gedanke nahe, daß diese starken Linien überhaupt nicht in das allgemeine Termschema hineingehören. Sieht man einstweilen von ihnen ab, so ergeben die Bilder der übrigen Linien eine gute Übereinstimmung mit diesem Schema.

1. 4678 hat 2 Komponenten mit dem S-Abstand $\Delta\nu = 0{,}397$.

2. 4800 hat 4 Komponenten, die innerhalb der Meßgenauigkeit zweimal die Differenz 0,397 und zweimal die Differenz 0,210 aufweisen, ein Verhalten, das durch das Termschema gefordert wird. Die Differenz $\Delta\nu = 0{,}210$ ergibt sich als Aufspaltung des $2\,^3P_1$-Terms.

3. Im Falle von 5086 werden bei vollständiger Auflösung 5 Komponenten erwartet oder, falls $2\,^3P_2$ nicht aufgespalten erscheint, eine Möglichkeit, die experimentell in Frage kommt, zwei Komponenten mit der S-Aufspaltung 0,397. Dieser Fall wird beobachtet.

Analog sind die Verhältnisse bei den Linien mit den Termen $3\,^3S_1$ und $4\,^3S_1$.

Abgesehen von den nicht in das Schema passenden starken Komponenten scheint also der Ansatz eines Kernmomentes $i = {}^1/_2$ für Cd mit den experimentellen Daten in Übereinstimmung zu sein.

Betrachtet man anderseits nochmals das Grundtriplett 4678, 4800, 5086, und zwar nunmehr die 3 darin auftretenden starken Linien, so lassen sich diese zu einem Triplett zusammenfassen, das keine Aufspaltung zeigt.

Nach unseren Annahmen wären demnach im Cd neben Atomen mit dem Kernmoment $^1/_2$ auch solche (Isotope) ohne Kernmoment vorhanden, eine Annahme, die durch den Befund beim Zeemaneffekt bestätigt wird*. Bei den starken Linien beobachtet man nämlich den erwarteten anomalen Typ im Gegensatz zu den übrigen Linien, die ein davon völlig abweichendes Verhalten zeigen. Das Herausnehmen der starken Komponenten aus dem übrigen Strukturbilde scheint demnach gerechtfertigt.

Außer den bisher betrachteten S–P-Kombinationen kann man noch 7 weitere Linien des Cd-Spektrums (auch diese nach den Angaben von A. Schrammen) mit diesen Annahmen zwanglos erklären. Bei 3 Linien (3467, 2677, 2580) lassen die experimentellen Verhältnisse die Frage nach einer eindeutigen Einordnung noch offen.

Als wesentliches Resultat dieser Feinstrukturbetrachtungen erscheint wie man zusammenfassend sagen kann, das Auftreten zweier verschiedener Kernmomente, $i = 0$ und $i = {}^1/_2$, deren Vorhandensein man auf Grund der Existenz verschiedener Isotope des Cd deuten wird. Nach den Angaben von Aston** existieren von diesen 6, die in der Reihenfolge ihrer Intensität durch die Atomgewichte 114, 112, 110, 113, 111 und 116 gegeben sind. Versucht man, entsprechend dem Befunde zweier Kernmomente eine Einteilung der Isotope in zwei dafür verantwortliche Gruppen durchzuführen, so erscheint es naheliegend, sie in gerad- und ungeradzahlige zu trennen. Schreibt man weiter den geradzahligen das Kernmoment 0 und den ungeradzahligen das Kernmoment $^1/_2$ zu, so stehen die in den Hyperfeinstrukturen beobachteten Intensitäten in Übereinstimmung mit den Astonschen Intensitätsangaben. Von diesem Gesichtspunkt aus ergibt sich eine spektroskopische Trennung von Isotopen auf Grund der Einwirkung verschiedener Kernmomente.

Zum Schluß dieser Arbeit seien in Tabelle 2 die bisher aus den Hyperfeinstrukturen ermittelten Kernmomente zusammengestellt.

In die Tabelle ist auch Zink aufgenommen, da bei diesem das Fehlen jeglicher Feinstrukturen ebenso wie sein reguläres Verhalten im Zeemaneffekt auf ein Kernmoment $i = 0$ hindeuten.

Bei der Betrachtung der Tabelle fällt auf, daß bei einer ungeraden Zahl von Kernelektronen stets ein halbzahliges Kernmoment resultiert. Weiter läßt die Aufteilung des Cd mit 6 Isotopen in nur zwei Gruppen mit verschiedenen Kernmomenten, ebenso wie das einheitliche Verhalten

* Ch. Wali Mohammad, Ann. d. Phys. **39**, 225, 1912.
** F. W. Aston, Phil. Mag. **49**, 1191, 1925.

Tabelle 2.

Elemente	Zahl der im Kern eingebauten		Kernmomente	Beobachter
	Protonen	Elektronen		
Bi	208	125	$^9/_2$	Back u. Goudsmit
Tl*	204	123	$^1/_2$	Verfasser
Cd	110	62	0	Verfasser
	111	63	$^1/_2$	
	112	64	0	
	113	65	$^1/_2$	
	114	66	0	
	116	68	0	
Zn	64	34	0 (?)	Verfasser
	66	36		
	68	38		
	70	40		

der 4 Isotope des Zn auf ein sehr einfaches Aufbauprinzip der Kerne, jedenfalls was ihre Momente betrifft, schließen. Zu beachten ist schließlich der ungewöhnliche Sprung des Moments von $^1/_2$ auf $^9/_2$ (also um 4 Einheiten) beim Übergang von Tl zu Bi, ein Fall, in dem 4 Protonen in den Kern eingebaut werden**.

Für die Überlassung eines Zeissschen Vorzerlegungsapparats, der für die experimentellen Untersuchungen wesentlich war, sei der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft auch an dieser Stelle vielmals gedankt.

* Eine weitere Stütze für das Kernmoment $i = {}^1/_2$ bei Thallium scheint uns auch der Befund am Zeemaneffekt zu sein. Hier wird für die Linie 3776, falls keine Störung durch ein Kernmoment auftritt, ein Quadruplett erwartet, während die Beobachtung (siehe Fig. 2, diese nach E. Back, Ann. d. Phys. **70**, 333, 1923, Tafel I, Bild 7) mit Ausnahme der Linie *b* eine Verdopplung jeder dieser vier Komponenten ergibt. Die Komponente *b* erscheint einfach, läßt aber wegen ihrer Intensität ebenfalls eine zweifache Aufspaltung vermuten. Da die Zahl der Feinkomponenten, in die eine Linie aufspaltet, gleich $2i + 1$ sein muß, bedingt umgekehrt eine doppelte Aufspaltung ein Kernmoment $i = {}^1/_2$.

Fig. 2.

** Die Kernmomente unserer Tabelle lassen sich z. B. durch die Annahme erklären, daß beim Einbau eines Protons bzw. eines Elektrons in den Kern sich das Kernmoment um 1 bzw. $^1/_2$ ändert. Die auf Grund von alternierenden Intensitäten am Bandenspektrum des Stickstoffs gezogenen und hiermit in Widerspruch stehenden Folgerungen von Kronig (Naturw. **16**, 335, 1928) bleiben zu klären.

Zur Theorie der bei Diffusion in kleinen Tropfen entstehenden Gleichgewichtsfiguren im Zusammenhang mit dem Formproblem in der Physik.

Von **N. v. Raschevsky** in Pittsburgh, Pa.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 7. April 1929.)

Wächst ein Tropfen durch Hineindiffusion von außen gewisser Stoffe und nachfolgender Umsetzung dieser Stoffe im Inneren des Tropfens und erfolgt das Wachstum sehr langsam, so stellt sich im Tropfen eine der jeweiligen Größe des letzteren entsprechende quasistationäre Konzentrationsverteilung ein. Ist der Tropfen nicht kugelförmig, so verändert sich die Konzentration längs der Oberfläche. Wegen der Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration ist auch die letztere längs der Oberfläche nicht konstant. Es wird gezeigt, in welchen Fällen es vorkommen wird, daß trotz der Veränderlichkeit der Oberflächenspannung längs der Oberfläche die betreffende Form doch dem Gleichgewicht in bezug auf die Kapillarkräfte entspricht, weil das Produkt aus der Oberflächenspannung mit der mittleren Krümmung für alle Punkte den nämlichen Wert hat. Es wird ein Fall numerisch durchgerechnet. Im Zusammenhang damit wird das Problem der Formbestimmung bei rein physikalischen Erscheinungen allgemein betrachtet.

I. In einer Reihe von vorhergehenden Untersuchungen haben wir die Vorgänge, welche beim Wachstum eines tropfenförmigen Systems durch Hineindiffusion von Stoffen von außen und Absorption dieser Stoffe im Innern des Tropfens entstehen, theoretisch behandelt*. Ist dabei die Absorption im Tropfen sehr groß, so entsteht ein Konzentrationsgefälle von der Oberfläche zum Inneren des Tropfens. Bei Behandlung dieses letzten Falles haben wir uns stets auf kugelförmige Tropfen beschränkt, erstens aus dem Grunde, weil dies die mathematische Durchrechnung erleichtert, und zweitens, weil die kugelförmige Gestalt im allgemeinen, abgesehen von den Zuständen, in welchen eine spontane Zweiteilung des Tropfens eintritt (II., S. 525), eine Gleichgewichtsgestalt in bezug auf die Kapillarkräfte ist.

In IV, S. 115, haben wir aber bemerkt, daß sich a priori die Möglichkeit von nichtkugelförmigen Gestalten auch in diesem Falle nicht leugnen läßt. Die Verteilung der Konzentrationen längs der Oberfläche beim stationären Diffusionsstand hängt von der Form der Oberfläche ab, also auch die Verteilung der Oberflächenspannung. Es ist nun denkbar, daß bei gegebener Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration es Formen der Oberfläche gibt, bei welchen die Verteilung der Konzen-

* ZS. f. Phys., **46**, 568, 1928; **48**, 513, 1928; **51**, 571, 1928; **53**, 107, 1929. Zitiert entsprechend als I, II, III und IV.

trationen eine solche ist, daß sich daraus eine Verteilung der Oberflächenspannung ergibt, bei der das Produkt der Oberflächenspannung mit der mittleren Krümmung in dem betreffenden Punkte der Oberfläche für alle Punkte den nämlichen Wert hat. Der Tropfen wäre in diesem Falle im Gleichgewicht.

Zweck vorliegender Arbeit ist diese Möglichkeit zu untersuchen. Unter Verweisung auf die oben zitierten Abhandlungen erinnern wir noch einmal daran, daß wir solche quasistationären Prozesse betrachten, bei

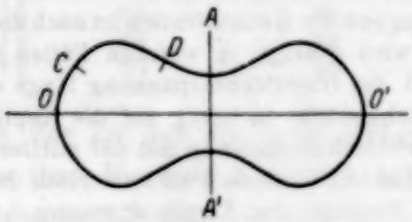


Fig. 1a.

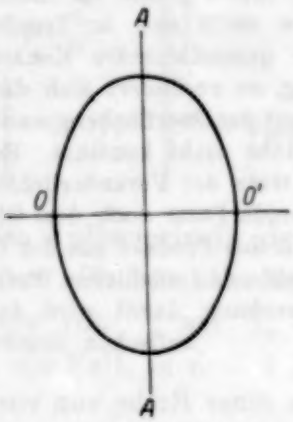


Fig. 1b.

welchen das Wachstum des Tropfens durch Aufnahme der von außen her diffundierenden Stoffe sehr langsam vor sich geht und daher vernachlässigt werden kann (II und IV).

Wir beschränken uns auch zuerst auf den Fall nur e i n e s hineindiffundierenden Stoffes.

Fassen wir nun einen Tropfen von ganz beliebiger Form ins Auge, so kann man auf seiner Oberfläche eine Schar von Linien k o n s t a n t e r m i t t l e r e r K r ü m m u n g ziehen. Damit der Tropfen im Gleichgewicht ist, muß die Oberflächenspannung und also auch die Konzentration längs dieser Linien konstant sein. Im allgemeinen Falle wird dies aber n i c h t zutreffen. Ist jedoch die Fläche rotationssymmetrisch, so sind die Linien konstanter mittlerer Krümmung Parallelkreise. Wegen der Rotationssymmetrie ist aber auch die Konzentration längs der Parallelkreise konstant; sie verändert sich nur längs der Meridankurven. In diesem Falle ist also eine nichtkugelförmige Gleichgewichtsform mindestens denkbar. Ob es noch andere Spezialfälle, außer denjenigen der Rotationssymmetrie, gibt, bei welchen die erwähnte Bedingung erfüllt ist, bedarf einer besonderen Untersuchung.

Hier beschränken wir uns auf den Fall der Rotationssymmetrie.

In diesem Falle hat man noch mehrere Möglichkeiten zu unterscheiden. Es kann nämlich die Form eine noch höhere Symmetrie haben, indem sie in bezug auf die Äquatorebene AA' symmetrisch ist (Fig. 1). Dann ist auch die Konzentrationsverteilung längs der Meridiankurve OAO' in bezug auf A symmetrisch.

Verändert sich nun die mittlere Krümmung längs OA monoton, so muß, wie man leicht einsieht, die Oberflächenspannung-Konzentrationskurve auch monoton verlaufen. Denn die Konzentration $\bar{k}$ wird im Punkte der größten Krümmung (O in 1 a, A in 1 b) am größten sein und von da ab monoton abfallen. Soll in diesem Falle ein Tropfen von der Gestalt 1 a im Gleichgewicht sein, so muß der hineindiffundierende Stoff die Oberflächenspannung γ herabsetzen. Die $\gamma-\bar{k}$-Kurve muß monoton abfallen. Für den Fall 1 b trifft das Entgegengesetzte zu.

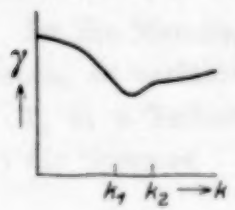


Fig. 2a.

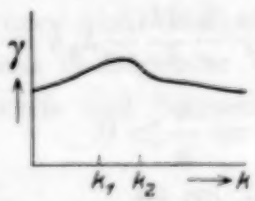


Fig. 2b.

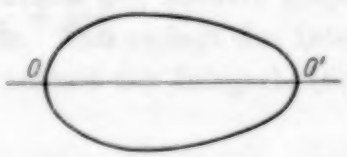


Fig. 3.

Nun kann es aber geschehen, daß die mittlere Krümmung längs OA sich nicht monoton verändert. Ist das dabei vorhandene Maximum oder Minimum der mittleren Krümmung nicht sehr ausgeprägt, so wird die Konzentration $\bar{k}$ doch von O nach A monoton verlaufen können. Dann haben wir in zwei Punkten (genauer auf zwei Parallelkreisen) C und D (Fig. 1 a) die nämlichen mittleren Krümmungen, aber verschiedene Konzentrationen. Damit aber der Tropfen im Gleichgewicht sei, muß die Oberflächenspannung in C und D die nämliche sein, trotz verschiedener Konzentrationen, was nur dann möglich ist, wenn die $\gamma-\bar{k}$-Kurve selbst nicht monoton verläuft, also ein Minimum (Fig. 2 a) oder ein Maximum (Fig. 2 b) aufweist. Dann kann für zwei verschiedene Konzentrationen (k_1, k_2) γ denselben Wert haben. Es sei bemerkt, daß Minima der $\gamma-k$-Kurve tatsächlich bei einigen kapillaraktiven organischen Stoffen von P. Lecomte de Nouy* beobachtet wurden.

Bei Tropfen, welche nur Rotationssymmetrie aufweisen (Fig. 3), müssen wir den Verlauf der Krümmung vom Pol O zum Pol O' betrachten. Dabei wird der Verlauf stets nicht monoton sein.

---

* P. Lecomte de Nouy, Surface equilibria in biological and organic colloids. New York. Chemical Catalog Co. 1926.

Zusammenfassend können wir sagen: Ist die rotationssymmetrische Gestalt des Tropfens gegeben, so läßt sich durch Integration der Diffusionsgleichung der Verlauf der Konzentration längs der Meridiankurve ermitteln und daraus sich diejenige $\gamma-\bar{k}$-Kurve bestimmen, für welche die entsprechende Form im Gleichgewicht sein wird. Dabei werden sich für eine sehr große Anzahl von Fällen monotone $\gamma-\bar{k}$-Kurven ergeben.

Bei der rechnerischen Durchführung handelt es sich um die Integration der stationären Diffusionsgleichung

$$\varkappa \nabla k - \alpha k = 0 \tag{1}$$

wo $\varkappa$ den Diffusionskoeffizienten und α den Absorptionskoeffizienten bedeutet, für den Fall einer rotationssymmetrischen, im übrigen aber ganz beliebigen Begrenzung.

In Zylinderkoordinaten lautet (1) wegen Rotationssymmetrie:

$$\frac{\partial^2 k}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 k}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial k}{\partial r} - \lambda_0 k = 0 \tag{2}$$

$$\lambda_0 = \frac{\alpha}{\varkappa} > 0. \tag{3}$$

Eine partikuläre Lösung von (2) ist

$$\mathfrak{Sin}\, \lambda z J_0 [i(\lambda_0 - \lambda) r] \tag{4}$$

und

$$\mathfrak{Cof}\, \lambda z J_0 [i(\lambda_0 - \lambda) r] \tag{5}$$

$$(0 < \lambda < \lambda_0),$$

wo J_0 die Besselsche Funktion nullter Ordnung bedeutet.

Die zweite Lösung verwenden wir bei äquatorialsymmetrischen Flächen, indem wir dann $z = 0$ in den Mittelpunkt der Äquatorialebene verlegen. Für diesen Fall (der andere erledigt sich ebenso) haben wir:

$$k = \int_0^{\lambda_0} u(\lambda)\, \mathfrak{Cof}\, \lambda z J_0 [i(\lambda_0 - \lambda) r]\, d\lambda, \tag{6}$$

wo $u(\lambda)$ derart zu bestimmen ist, daß die Randbedingung

$$\varkappa \frac{\partial \bar{k}}{\partial \nu} = h(k_0 - \bar{k}) \tag{7}$$

erfüllt wird. Dabei bedeutet $\bar{k}$ die Konzentration an der Oberfläche, k_0 die als konstant gedachte Konzentration im äußeren Lösungsmittel und h den äußeren Diffusionskoeffizienten. ν ist die nach außen gerichtete Normale, also

$$\frac{\partial \bar{k}}{\partial \nu} = \frac{\partial \bar{k}}{\partial z} \cos \nu z + \frac{\partial \bar{k}}{\partial r} \cos \nu r. \tag{8}$$

Ist

$$r = f(z) \tag{9}$$

die Gleichung der Meridiankurve, so ist

$$\cos \nu z = \frac{-f'(z)}{\sqrt{f'^2(z)+1}}; \quad \cos \nu r = \frac{1}{\sqrt{f'^2(z)+1}} \tag{10}$$

und die Funktion $u(\lambda)$ wird durch die Integralgleichung erster Art:

$$\frac{h}{\varkappa} k_0 = \int_0^{\lambda_0} u(\lambda) \left\{ \frac{h}{\varkappa} \operatorname{Cof} \lambda z J_0[i(\lambda_0 - \lambda) f(z)] - \frac{\lambda f'(z) \operatorname{Sin} \lambda z J_0[i(\lambda_0 - \lambda) f(z)]}{\sqrt{f'^2(z)+1}} \right.$$
$$\left. - \frac{i(\lambda_0 - \lambda) \operatorname{Cof} \lambda z J_1[i(\lambda_0 - \lambda) f(z)]}{\sqrt{f'^2(z)+1}} \right\} d\lambda \tag{11}$$

mit dem in den geschweiften Klammern stehenden Ausdruck als Kern, bestimmt.

Ist die Meridiankurve nicht analytisch durch (9), sondern graphisch gegeben, so verfährt man in folgender Weise. Man zerlegt das Intervall $0 - \lambda_0$ in n Teilintervalle und betrachtet anstatt der Integrale (6) und (11) die Summen

$$\sum_0^n A_s \operatorname{Cof} \lambda_s z J_0[(\lambda_0 - \lambda_s) f(z)] \tag{12}$$

und

$$\sum_0^n A_s \left\{ \frac{h}{\varkappa} \operatorname{Cof} \lambda_s z J_0[i(\lambda_0 - \lambda_s) f(z)] - \frac{\lambda_s f'(z) \operatorname{Sin} \lambda_s z J_0[i(\lambda_0 - \lambda_s) f(z)]}{\sqrt{f'^2(z)+1}} \right.$$
$$\left. - \frac{i(\lambda_0 - \lambda_s) \operatorname{Cof} \lambda_s z J_1[i(\lambda_0 - \lambda_s) f(z)]}{\sqrt{f'^2(z)+1}} \right\} \tag{13}$$

wo λ_s den Endpunkt des s-ten Intervalls bedeutet. Indem man nun auf der Meridiankurve $n+1$ Punkte zwischen 0 und A (Fig. 1a) wählt, die betreffenden Werte von z und $f(z) = r$ sowie die graphisch ermittelten $\cos \nu z$ und $\cos \nu r$ in (13) einführt und die so entstandenen Ausdrücke gleich $\frac{h}{x} k_0$ setzt, erhält man $n + 1$ lineare Gleichungen zur Bestimmung der Koeffizienten A_s. Dann ist angenähert die Lösung der Randwertaufgabe durch (12) gegeben.

Das Verfahren kann praktisch versagen, wenn die aus (11) sich bestimmende Funktion $u(\lambda)$ im Intervall $0 - \lambda_0$ mehrere Male das Vorzeichen wechselt. Denn dann werden die Koeffizienten A_s ihr Vorzeichen wechseln und es kann geschehen, daß k in (12) als kleine Differenz von sehr großen Größen erscheint, was zu erheblichen numerischen Fehlern führen kann. Dann wird man sich durch Zugrundelegung einer anderen Partikularlösung

als (4) bzw. (5) helfen müssen. Dies wird wohl aber nur ausnahmsweise vorkommen.

Wir führen nun eine Rechnung durch für den Fall der in Fig. 4 dargestellten Form. Da es sich um keine besondere Genauigkeit handelt, sondern nur um die allgemeine Gestalt der entsprechenden γ–k-Kurve, so benutzen wir anstatt des oben dargelegten Verfahrens ein einfacheres und schnelleres.

Indem wir anstatt z und r jetzt x und y schreiben und durch r den vom Punkte 0 gezogenen Radiusvektor bezeichnen, setzen wir an:

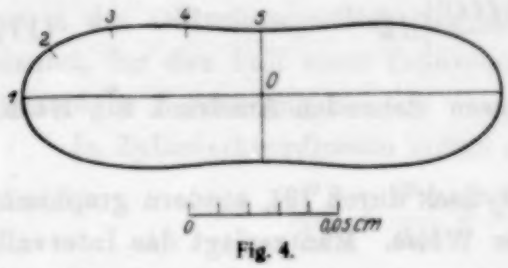


Fig. 4.

$$k = A_1 \frac{\mathfrak{Sin}\,\lambda_0 r}{r} + A_2 \mathfrak{Cof}\,\lambda_0 x + A_3 J_0(i\lambda_0 y). \quad (14)$$

Jedes Glied ist eine Partikularlösung von (1).

Ein Viertel der Fig. 4 wurde im größeren Maßstabe auf Millimeterpapier aufgezeichnet und für die Punkte 1, 2, 3, 4 und 5 graphisch die Größen x, y, r, $\cos \nu x$, $\cos \nu y$, $\cos \nu r$ und K (mittlere Krümmung) ermittelt. Es ergibt sich

1	2	3	4
$x = 0{,}08$ cm	$x = 0{,}07$ cm	$x = 0{,}05$ cm	$x = 0{,}025$ cm
$y = 0$ „	$y = 0{,}016$ „	$y = 0{,}0232$ „	$y = 0{,}0239$ „
$r = 0{,}08$ „	$r = 0{,}0717$ „	$r = 0{,}0553$ „	$r = 0{,}0347$ „

5

$x = 0$ cm
$y = 0{,}0223$ „
$r = 0{,}0223$ „

$\cos \nu x = 1$	$\cos \nu x = 0{,}57$	$\cos \nu x = 0{,}0147$	$\cos \nu x = -0{,}00653$
$\cos \nu y = 0$	$\cos \nu y = 0{,}822$	$\cos \nu y = 0{,}99$	$\cos \nu y = 0{,}995$
$\cos \nu r = 1$	$\cos \nu r = 0{,}877$	$\cos \nu r = 0{,}557$	$\cos \nu r = 0{,}625$

$\cos \nu x = 0$
$\cos \nu y = 1$
$\cos \nu r = 1$

$K = 110{,}4\ \text{cm}^{-1}$ $K = 71\ \text{cm}^{-1}$ $K = 57{,}8\ \text{cm}^{-1}$ $K = 41{,}7\ \text{cm}^{-1}$

$K = 32{,}3\ \text{cm}^{-1}$

Es wurde gewählt:

$$\lambda_0 = 25; \quad \frac{h}{\varkappa} = 20; \quad k_0 = 5. \quad (15)$$

Indem man nun den Ausdruck:

$$\frac{\partial \bar{k}}{\partial \nu} + \frac{h}{\varkappa}\bar{k} \tag{16}$$

aus (14) bildet und ihn gleich $\frac{h}{\varkappa}k_0$ setzt, erhält man

$$A_1\left[\frac{1}{r^3}(25\,r\,\mathfrak{Cof}\,25\,r - \mathfrak{Sin}\,25\,r)\cos\nu r + 20\,\frac{\mathfrak{Sin}\,25\,r}{r}\right]$$
$$+ A_2(25\,\mathfrak{Sin}\,25\,x\,.\cos\nu x + 20\,\mathfrak{Cof}\,25\,x)$$
$$+ A_3[20\,J_0(25\,iy) - 25\,i\,J_1(25\,iy)\cos\nu y] = 100. \tag{17}$$

Durch Einsetzen der Werte von $x, y, r, \cos\nu x, \cos\nu y, \cos\nu r$ aus der oben angegebenen Tabelle erhält man fünf lineare Gleichungen, welche wir entsprechend den Punkten mit 1, 2, 3, 4 und 5 bezeichnen*. Diese wurden zu je drei kombiniert: 1, 2, 5; 1, 3, 5 und 1, 4, 5. Aus jeder der drei Gruppen wurden A_1, A_2, A_3 bestimmt und dann die entsprechenden Mittel genommen. Es ergibt sich:

$$\bar{A}_1 = -0{,}108;\quad \bar{A}_2 = +0{,}967;\quad \bar{A}_3 = +5{,}146. \tag{18}$$

Mit diesen Werten der Koeffizienten sind die entsprechenden Größen (16) für die Punkte: 1, 2, 3, 4, 5 entsprechend gleich:

$$99{,}6;\ 88{,}2;\ 93{,}3;\ 101;\ 99{,}2.$$

Für unsere Zwecke reicht die Genauigkeit aus.

Die mit den Koeffizienten (18) aus (14) berechneten Konzentrationen in den Punkten 1, 2, 3, 4, 5 sind entsprechend:

$$3{,}9;\ 3{,}8;\ 3{,}75;\ 3{,}7;\ 3{,}65. \tag{19}$$

Damit die betrachtete Fig. 4 einem Gleichgewicht entspreche, muß das Produkt aus der mittleren Krümmung mit der Oberflächenspannung längs der Meridiankurve konstant sein. Da es sich bloß um relative Verhältnisse handelt und auf die absolute Größe von γ nicht ankommt, so setzen wir für den Punkt 1 $\gamma = 1$, also $K\gamma = 110{,}4$. Denselben Wert muß $K\gamma$ auch für die übrigen Punkte haben. Daraus ergeben sich die Werte von γ für die Punkte 1, 2, 3, 4 und 5 entsprechend zu:

$$1;\ 1{,}55;\ 1{,}91;\ 2{,}64\ \ 3{,}42 \tag{20}$$

Trägt man jetzt die Werte (19) als Abszissen, die Werte (20) als Ordinaten auf, so erhält man die in Fig. 5 dargestellte Kurve, welche die gesuchte γ—k-Kurve ist.

* Für die Berechnung der numerischen Werte der Koeffizienten der fünf Gleichungen wurden die Funktionentafeln von Jahnke-Emde benutzt.

Für diese Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration ist also Fig. 4 eine Gleichgewichtsfigur. Es muß dabei betont werden, daß es sich nicht nur um die geometrische Gestalt des Tropfens, sondern auch um die absoluten Abmessungen handelt. Vergrößert man alle Abmessungen von Fig. 4 im nämlichen Verhältnis, so daß eine ähnliche Figur entsteht, so verändern sich die Konzentrationen längs der Oberfläche nicht alle in demselben Verhältnis. Die so entstandene Figur wird nicht mehr einem Gleichgewicht entsprechen.

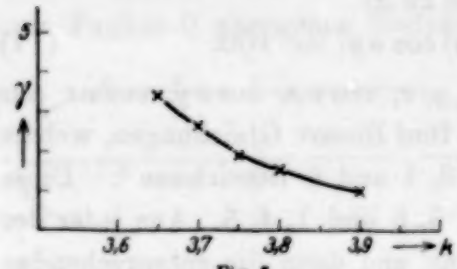


Fig. 5.

Von der absoluten Größe des Tropfens wird es auch abhängen, ob eine betreffende mögliche nichtkugelförmige Gestalt oder die kugelförmige, welche ja stets einem Gleichgewicht entspricht, die stabile sein wird.

In gewissen Fällen wird bis zu einem bestimmten Volumen die kugelförmige Gestalt die stabile sein, von da an aber eine andere. Dabei wird sich die geometrische Gestalt mit dem Volumen stetig ändern.

In I, II und IV haben wir die Fälle untersucht, in welchen ein kugelförmiger Tropfen bei einer bestimmten Größe sich spontan in zwei teilt, weil der Konzentrationsgradient im Tropfen so beschaffen ist, daß trotz der größeren totalen Oberfläche die gesamte Oberflächenenergie der beiden Teiltropfen kleiner ist als diejenige des ursprünglichen. Dabei setzten wir den Teilungsprozeß als stoßartig voraus (II, S. 525; IV, S. 116). Die freie Energie des Systems veränderte sich sprunghaft. Diese Voraussetzung muß nun dahin verallgemeinert werden, daß auch eine allmähliche Einschnürung bei stationären Diffusionsprozessen der betrachteten Art möglich ist, so daß von einem bestimmten Volumen an jedem Volumen eine bestimmte Gestalt des Tropfens zugehört, welche desto mehr eingeschnürt ist, je größer das Volumen ist. Von der in III, S. 582 besprochenen allmählichen Einschnürung unterscheidet sich die hier behandelte wesentlich dadurch, daß dort die Gestalt des sich einschnürenden Tropfens von den Anfangsbedingungen abhing, während sie hier völlig durch das jeweilige Volumen bestimmt ist.

Die oben angeführten Betrachtungen gestatten uns, für eine vorgeschriebene Form des Tropfens diejenige γ—k-Kurve zu bestimmen, für welche die betreffende Form im Gleichgewicht ist. Um das Problem vollständig zu erledigen, mußten wir noch die umgekehrte Aufgabe lösen,

nämlich für eine vorgeschriebene γ—k-Kurve die möglichen Gleichgewichtsfiguren zu bestimmen.

Die Aufgabe ist damit äquivalent, die Gleichung (11) für ein unbestimmt gelassenes $f(z)$ zu lösen und dann durch eine neue Integralbeziehung $f(z)$ so zu bestimmen, daß die ermittelte γ—k-Kurve mit der vorgeschriebenen übereinstimmt.

Diese Bemerkung legt folgendes praktisches Verfahren nahe:

Man mache näherungsweise für die Gleichung (9) der Meridiankurve den Ansatz

$$r = \sum_{0}^{n} B_s \cos s a z \qquad (a = \text{beliebige Konstante}) \qquad (21)$$

mit unbestimmt gelassenen Koeffizienten B_s. (Wir beschränken uns hier auf Äquatorialsymmetrie und nehmen daher eine reine cos-Reihe an).

Für ein jedes z gibt dann (21) nicht nur r, durch die B_s ausgedrückt, an, sondern auch die Größen $\cos \nu z$, $\cos \nu r$, sowie die mittlere Krümmung, durch die B_s ausgedrückt.

Man setze nun (21) für $f(z)$ in (12) und (13) ein. Setzt man wieder für z sukzessiv $n+1$ Werte aus dem Intervall $\left(0, \frac{\pi}{2a}\right)$ ein, so ergibt (13) $n+1$ in A_s lineare Gleichungen, aus welchen sich die A_s durch die B_s ausdrücken lassen.

Es sei

$$\gamma = v(k) \qquad (22)$$

gegeben.

Man setze jetzt die gefundenen Ausdrücke der A_s durch die B_s in (12) und (12) seinerseits in (22) ein. Für dieselben $n+1$ Punkte schreibe man nun die Bedingung, daß das Produkt γK konstant sei. Da, wie gesagt, K für ein jedes z sich durch die B_s ausdrücken läßt, so erhalten wir wieder $n+1$ Gleichungen zur Bestimmung der $n+1$ B_s. Diese Gleichungen sind allerdings jetzt nicht mehr linear, ja im allgemeinen können sie sogar transzendent sein. Sie werden im allgemeinen mehrere Lösungen haben, von denen eine der Kugelgestalt entspricht. Der Parameter a bestimmt die absoluten Abmessungen des Tropfens. Ist das Volumen vorgeschrieben, so kann a auch zuerst unbestimmt gelassen werden, dann aber noch eine Gleichung zugefügt werden, welche besagt, daß das Volumen der durch Rotation der Kurve (21) um die z-Achse entstehenden Figur eine vorgeschriebene Größe hat. Dies gibt wieder eine Beziehung zwischen den $n+1$ B_s und a.

II. Im Zusammenhang mit dem Vorhergehenden möchten wir kurz das Formproblem in der Physik besprechen. Es ist, besonders seitens der Biologen, manchmal die Äußerung gemacht worden, daß das Formproblem der Physik prinzipiell fremd ist*. Schon die oben angeführten Überlegungen zeigen, daß dem nicht so ist. Bei den hier betrachteten Diffusionsgleichgewichten spielt die Form eine entscheidende Rolle. Die Mannigfaltigkeit der hier möglichen Gestalten und Formen ist unübersehbar, besonders wenn man die oben angeführten Betrachtungen und Rechnungen von dem einfachen Falle eines einphasigen Tropfens auf mehrphasige Tropfen (II, S. 526; IV, S. 110 bis 111) ausdehnt. Da nur für ganz bestimmte Formen das betrachtete System (Tropfen) im Gleichgewicht ist, so stellt sich die Form immer von selbst wieder her, falls sie durch irgendwelche vorübergehende Einflüsse verändert worden ist. Auch in IV haben wir schon eine gewisse Rolle der Form bei den physikalisch-chemischen Systemen kennengelernt. Dort war jedoch die Form nur in gewissen Schranken festgelegt, während sie hier genau gegeben ist. Wir finden also die verschiedensten Gradationen der Formdetermination in rein physikalischen Fällen.

Außer der oben betrachteten Formbestimmung durch Kapillarkräfte sei hier noch auf eine andere Art dieser Bestimmung hingewiesen. Betrachten wir ein System, welches ganz oder teilweise starr ist, so daß die Oberflächenkräfte nicht ausreichen, um die Volumenkräfte zu überwinden, und für welches daher die Form seiner Oberfläche zuerst beliebig sein kann. Nun kann auch solch ein quasi-starres System (etwa eine Gallerte) durch Hineindiffusion von äußeren Stoffen und deren Umsetzung im Inneren wachsen (vgl. IV). Geschieht das Wachstum mit gleicher Geschwindigkeit nach allen Richtungen, so strebt die Form des Systems, unabhängig von der Anfangsgestalt, asymptotisch einer Kugel zu. Die Wachstumsgeschwindigkeit wird aber von den Konzentrationen der hinein- und hinausdiffundierenden Stoffe (IV, § 2) abhängen, welche letztere wiederum von der Form des Systems abhängen. Nicht nur wird in dieser Weise die kugelförmige Form nicht erreicht, sondern sogar ein anfänglich kugelförmiges System kann sich beim Wachsen allmählich strecken. Es werden nämlich bei einer zufälligen kleinen Streckung der Kugel die Konzentrationen der hineindiffundierenden Stoffe an den Enden mit größerer Krümmung etwas größer. Wird durch eine kleine Erhöhung dieser

* Vgl. etwa L. v. Bertalanffy: Philosophie des Organischen (Theoretische Biologie). Literarische Berichte aus dem Gebiet der Philosophie, Heft 17/18, 1928, besonders S. 17.

Konzentrationen die Wachstumsgeschwindigkeit stark beschleunigt, so wächst das System in den Richtungen: ab, $a'b'$ (Fig. 6) schneller als in cd, $c'd'$ und streckt sich noch weiter, was seinerseits den Konzentrationsunterschied an den Enden gegen die Mitte vergrößert. Wird solch ein lang ausgewachsenes System etwa durch Zerschneiden in zwei Teile durch einen Querschnitt „abgerundet", so stellt es im Laufe der Zeit die langgestreckte Gestalt wieder her.

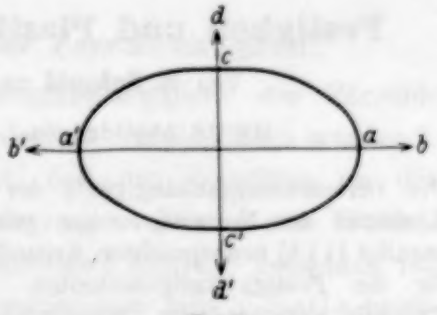


Fig. 6.

Eine jede Veränderung der Form verändert die Wachstumsgeschwindigkeit der verschiedenen Teile des Systems, und diese Veränderung der Wachstumsgeschwindigkeit kann unter Umständen eine solche sein, daß die ursprüngliche Form sich wieder ausbildet.

Durch das Vorhandensein der Konzentrationsgradienten sind die hier betrachteten Systeme wesentlich heterogen. Diese Überlegungen zeigen, daß nicht allein den homogenen Kristallen in der unbelebten Natur die Fähigkeit zukommt, die verletzte Form wieder herzustellen, sondern auch viel allgemeineren, heterogenen und komplizierten Systemen.

Res. Dep. West. Electr. a. Manufact. Co. East Pittsb., Pa, März 1929.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.)

Festigkeit und Plastizität von Steinsalzkristallen.

Von **E. Schmid** und **O. Vaupel** in Berlin-Dahlem.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1929.)

Die Orientierungsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit ist im wesentlichen durch Konstanz der Normalspannung gekennzeichnet. Dodekaedertranslation kann bei parallel [111] beanspruchten Kristallen nicht auftreten. Bedeutung von Temperung für die Festigkeitseigenschaften. Untersuchung der Verfestigung bewässerter Kristalle verschiedener Orientierung. Beide für das Zustandekommen der Verfestigung im Jofféversuch vorgebrachten Deutungen sind nicht ausreichend.

Systematische Untersuchungen der Festigkeitseigenschaften von Steinsalzkristallen reichen bis über 60 Jahre zurück*. In der letzten Zeit haben derartige Versuche besonders dadurch wieder an Interesse gewonnen, daß sie am Beispiel eines besonders einfachen Vertreters der Ionenkristalle gezeigt haben, daß die experimentell gefundene Festigkeit auch nicht annähernd mit der nach der Bornschen Gittertheorie (von Zwicky) berechneten übereinstimmt. Eine Lösung dieses Widerspruches schien eine Entdeckung zu bieten, die von Joffé** an unter Wasser zerrissenem Steinsalz gemacht wurde. Es zeigte sich nämlich, daß bei dieser Versuchsausführung Festigkeitswerte erreicht werden, die sich dem hohen theoretischen Wert sehr annähern (Joffé-Effekt) und den Schluß nahelegen, daß die unter gewöhnlichen Verhältnissen beobachtete niedrige Festigkeit durch oberflächliche Fehlstellen (Risse), die durch die Wirkung des Wassers beseitigt werden, bedingt ist. Diese ursprünglich von A. Joffé gegebene Erklärung hat jedoch keine allseitige Zustimmung gefunden. Insbesondere sieht M. Polanyi*** auf Grund von Versuchen als Ursache des Joffé-Effektes eine „Reißverfestigung" zufolge erhöhter Plastizität der Kristalle unter Wasser an. Ein experimenteller Beitrag zur Bewertung dieser beiden Deutungen der Verfestigung von Steinsalz unter Wasser schien uns auf Grund der Untersuchung der Orientierungsabhängigkeit dieser Verfestigung möglich. Über die diesbezüglichen Versuche und die experi-

---

* L. Sohncke, Pogg. Ann. **137**, 177, 1869; A. Sella und W. Voigt, Ann. d. Phys. **48**, 636, 1893.

** A. Joffé, M. W. Kirpitschewa und M. A. Lewitzky, ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924.

*** W. Ewald und M. Polanyi, ebenda **28**, 29, 1924; M. Polanyi, Naturwissensch. **16**, 1043, 1928.

mentelle Bearbeitung einiger weiterer sich dabei ergebender Fragen, die die Plastizität und Festigkeit der Kristalle betreffen, wird im nachfolgenden berichtet.

I. Orientierungsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit.

Untersuchungen über die Orientierungsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Steinsalzkristallen sind wiederholt durchgeführt worden*. Die ursprüngliche Sohnckesche Ansicht, daß das Zerreißen an die Erreichung einer bestimmmten Normalspannung senkrecht zur Würfelfläche (die bei allen Orientierungen als Reißfläche auftritt) gebunden ist, war von W. Voigt wegen des von ihm gemeinsam mit A. Sella beobachteten Einflusses der kristallographischen Natur der Seitenflächen der Zerreißstäbchen abgelehnt worden**.

Tabelle 1. Zerreißfestigkeit von Steinsalzkristallen in verschiedenen Richtungen***.

	Z in g/mm² parallel			
	[100]	[110]	[111]	[112]
	445	871	1335	840
	378	1020	1416	888
	393	915	1515	777
	360	857	~ 1450	1092
	456	—	—	—
	377	—	—	—
	403	—	—	—
	444	—	—	—
	410	—	—	—
Mittelwerte	407	916	1429	899
Sohnckes Versuche . .	508—652	888—1400	1056—1573	—
Mittelwerte	585	1164	1255	—

Unsere eigenen Versuche über diese Frage wurden an kreiszylindrisch abgedrehten Stäbchen (3,5 mm Durchm.) ausgeführt, die in Richtung von

* L. Sohncke, l. c.; A. Sella und W. Voigt, l. c.

** Daß auch die Versuche von W. Voigt und A. Sella dem Bestehen einer Grenznormalspannung nicht widersprechen, ist bereits früher gezeigt worden. (E. Schmid, Proc. int. Congr. appl. Mech. Delft 1924, S. 342.) Die Tatsache, daß die Natur der Seitenflächen von Einfluß auf die Größe dieser Normalspannung ist, möchten wir auf Verfestigung durch die mechanische Bearbeitung bei der Herstellung der Stäbchen zurückführen (vgl. auch M. Polanyi, ZS. f. Elektrochem. 28, 16, 1921).

*** Die Tabelle enthält nur die Ergebnisse von Versuchen, bei denen das Zerreißen einwandfrei außerhalb der Fassungen und Kittstellen erfolgte.

Würfelkante, Flächendiagonale, Raumdiagonale und einer [1 1 2]-Richtung aus einem größeren Kristallstück (F) entnommen waren. Die Belastung der genau zentrisch in Fassungen gekitteten Stäbchen erfolgte durch vorsichtiges Zufließenlassen von Schrot. Die erhaltenen Festigkeitswerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die zum Vergleich auch Streubereich und Mittelwert der Sohnckeschen Messungen enthält. Trifft die

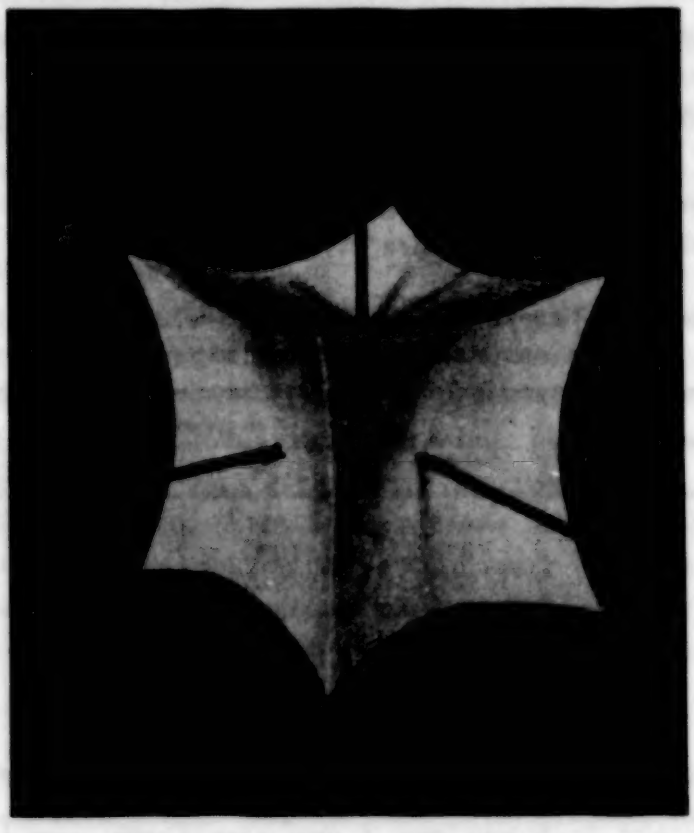


Fig. 1. Festigkeitskörper von Steinsalzkristallen.

Sohnckesche Annahme zu, so ist die Festigkeit (Z) eines beliebig orientierten Steinsalzkristalles durch den Ausdruck $Z = \frac{N}{\sin^2 \chi}$ gegeben, worin N die (konstante) Normalfestigkeit einer Würfelfläche, χ der Winkel zwischen Längs- (Zug-) Richtung und querstliegender Würfelfläche ist. Aus dieser Beziehung folgt, daß sich die Zerreißfestigkeiten in Richtung einer Würfelkante, Flächendiagonale und Raumdiagonale wie 1 : 2 : 3 verhalten sollten. In der Tat ergeben unsere Versuche ein Verhältnis 1 : 2,24 : 3,32, wenn man die Höchstwerte, 1 : 2,22 : 3,51, wenn man die Mittelwerte der Zerreißfestigkeiten zugrunde legt. Bei der großen Streuung, die den Messungen der Festigkeit von Steinsalzkristallen

anhaftet, kann diese Übereinstimmung als befriedigend angesehen werden *. Auffälligerweise fügen sich die für die [112]-Richtung erhaltenen Festigkeitswerte nicht ein. Während auf Grund des Normalspannungsgesetzes in dieser Richtung die Festigkeit das 1,5-fache der in der Würfelkante herrschenden sein sollte, beobachteten wir durchweg etwa den doppelten Wert. Eine Erklärung für diese Unstimmigkeit können wir nicht geben. Trotz dieses Befundes glauben wir, daß die Orientierungsabhängigkeit der Festigkeit von Steinsalzkristallen im wesentlichen — im Sinne Sohnckes — durch das Normalspannungsgesetz geregelt ist **. Ein dementsprechend gebautes Modell, das anschaulich die Änderung der Festigkeit mit der Orientierung darstellt, ist in Fig. 1 wiedergegeben; Fig. 2 stellt seine Schnitte mit einer Würfel- und Dodekaederfläche dar ***.

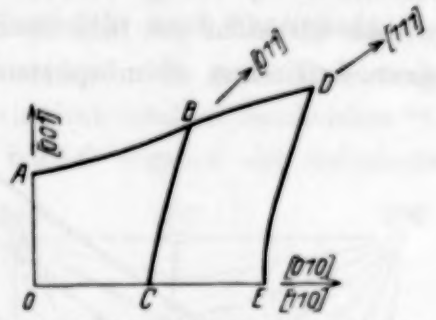


Fig. 2. Schnitte des Festigkeitskörpers.
OABCO Schnitt mit (100).
OADEO „ „ (110).

II. Die Translation.

Die plastische Dehnung von Steinsalzkristallen geht durch Translation nach den Dodekaederflächen in Richtung der Würfelflächendiagonalen vor sich. Bei erhöhter Temperatur (über 100° C) kommt nach G. Tammann und W. Salge die Oktaederfläche als neue Translationsfläche hinzu ****.

Beim trockenen Zerreißversuch bei gewöhnlicher Temperatur tritt im allgemeinen die Plastizität jedoch gar nicht in Erscheinung: der Kristall zerreißt nach einer Würfelfläche, ohne die Elastizitätsgrenze erreicht zu haben. Bei hochgetemperten Kristallen dagegen konnte schon von W. Obreimow und L. W. Schubnikoff auch bei gewöhnlicher Temperatur im Zugversuch deutliche Translation nach (110) beobachtet werden †.

---

* Die bei Sohncke erheblich zu niedrig liegenden Festigkeitswerte in der [111]-Richtung sind möglicherweise außer auf die von ihm selbst erörterten Fehlerquellen auch auf Verschiedenheit des Ausgangsmaterials zurückzuführen.

** Insbesondere zeigt die elastizitätstheoretische Berechnung (vgl. hierzu eine demnächst erscheinende Arbeit von W. Boas und dem einen von uns), daß die Annahme einer kritischen Dilatation senkrecht zur Reißfläche die Versuchsergebnisse erheblich schlechter beschreibt. Die Zerreißfestigkeiten parallel [100], [112], [110] und [111] würden sich hiernach wie 1 : 1,69 : 2,57 : 5,30 verhalten.

*** Dieser Festigkeitskörper stellt für alle kubischen Kristalle, die nach (100) unter Gültigkeit des Normalspannungsgesetzes zerreißen, die Orientierungsabhängigkeit der Festigkeit dar.

**** G. Tammann und W. Salge, Neues Jahrb. f. Min. (Beil.-Bd.) **57**, 117, 1927.

† W. Obreimow und L. W. Schubnikoff, ZS. f. Phys. **41**, 907, 1927.

Die ersten Abgleitungen traten bei Spannungen von 70 bis 80 g/mm² auf. Über die Orientierungsabhängigkeit dieser zu plastischer Verformung führenden Spannung wissen wir heute noch wenig *. Insbesondere wissen wir nicht mit Sicherheit, ob es ausschließlich auf die Erreichung einer kritischen Schubspannung im Translationssystem ankommt (in Übereinstimmung mit dem an der Streckgrenze von Metallkristallen herrschenden Schubspannungsgesetz), oder ob auch der Normalkomponente auf die Translationsfläche ein Einfluß zukommt **. Für den Fall der Gültigkeit des einfachen Schubspannungsgesetzes ist in Fig. 3 durch den Schnitt eines „Fließgefahrkörpers" mit Würfel- und Dodekaederfläche die Orientierungsabhängigkeit der die Translation einleitenden Spannung dargestellt. Hierzu ist zunächst zu bemerken, daß bei Wirksamkeit der Dodekaedertranslation ($T = (101)$, $t = [10\bar{1}]$) stets in mindestens zwei Systemen die gleiche Schubkomponente wirkt, keine Orientierung also zu einfacher Translation führt ***. Weiterhin ergibt sich, daß eine Zugkraft in Richtung einer Raumdiagonalen in keinem Dodekaedertranslationssystem eine von Null verschiedene Schubkomponente erzeugt. Ein in der [111]-Richtung belasteter Kristall kann somit keinerlei plastische Dehnung durch Translation nach (101) geben ****. Bei Oktaedertranslation hingegen sind keine „undehnbaren"

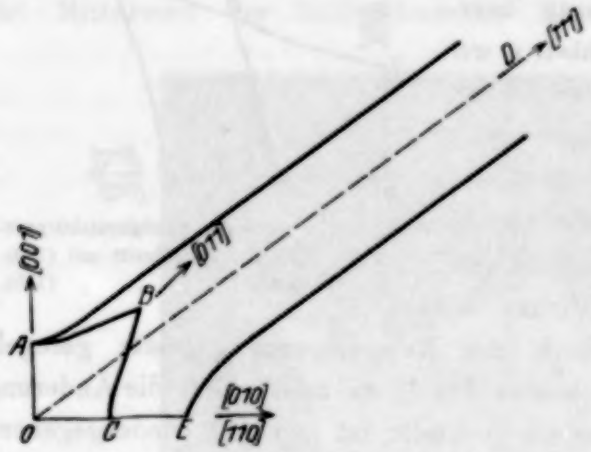


Fig. 3.
Schnitte des Fließgefahrkörpers kubischer Kristalle mit $T = 101$), ($t = [10\bar{1}]$). (Steinsalz).
OABCO Schnitt mit (100),
OADEO „ „ (110).

* Vgl. hierzu A. Joffé, M. W. Kirpitschewa und M. A. Lewitzky, l. c.

** Vgl. hierzu G. Tammann und W. Salge, l. c.

*** Die Ursache davon ist, daß eine Translationsrichtung (t) gleichzeitig die Normale einer Translationsfläche (T) ist und daher in dem zur Berechnung der Schubkomponente dienenden Produkt $\cos\lambda \cos\varrho$ (λ bzw. ϱ Winkel zwischen Zugrichtung und t bzw. Lot auf T) λ und ϱ ihre Bedeutung vertauschen können.

**** Ein Schema der Gitterdrehung im Verlauf der Translation nach $T = (101)$ und $t = [10\bar{1}]$ ist in Fig. 4 gegeben. Als stabile Endlagen erweisen sich die Würfelkanten. Ein Vergleich dieses Ergebnisses mit der Erfahrung kann heute noch nicht durchgeführt werden. Die Endlage weitgehend gedehnter Kristalle ist noch unbekannt und auch über die Zugtextur vielkristallinen Materials liegen bisher keinerlei Angaben vor. Deutlich faserstruiertes natürliches Salz, das wir

Orientierungen vorhanden. Die auf Grund des Schubspannungsgesetzes geltenden Verhältnisse sind bereits ausführlich diskutiert *.

III. Bedeutung von Glühen für Plastizität und Festigkeit.

W. Obreimow und L. W. Schubnikoff haben die große Bedeutung von Temperung für die Plastizität von Steinsalzkristallen beschrieben **. Erst nach dreitägiger Glühung bei etwa 650° C ergaben sich definierte Spannungswerte (70 bis 80 g/mm²) am Beginn der optisch nachgewiesenen Translation. Die Bruchfestigkeit im Biegungsversuch zeigt nach den Versuchen von M. Polanyi und G. Sachs nach bereits einstündiger Temperung eine Abnahme um über 50 % ***.

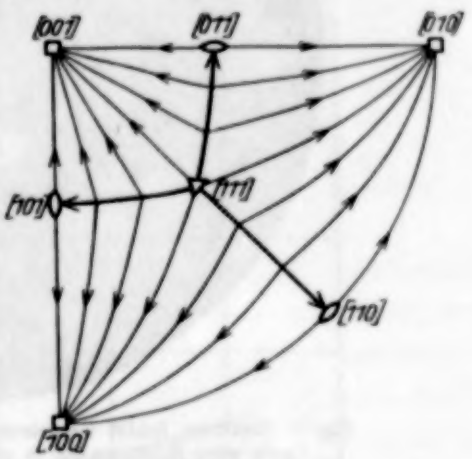


Fig. 4
Schema der Gitterdrehung bei der Translation kubischer Kristalle nach $T = (101)$, $t = [10\bar{1}]$.
□ Stabile Endlage,
○ labile Lage (Dehnung nach vier Translationssystemen),
△ undehnbare Lage.

Unsere eigenen Versuche, in denen die plastische Dehnung der Kristalle durch direkte mikroskopische Messung verfolgt wurde, stellen eine volle Bestätigung dieser Befunde dar. Die von uns benutzte Versuchsanordnung ist in Fig. 6 skizziert. Der Kristall *K* ist zentrisch in die Fassungen *Fo* und *Fu* eingekittet. *Fo* ruht mit einer Stahlspitze *Sp* auf einem an dem festgelagerten Stabe *St* befestigten Bügel B_1. Auf die untere Fassung *Fu* ist ein Messinggefäß *M* mit Glaszylinder *G* aufgeschraubt, das bei den Bewässerungsversuchen zur Aufnahme des Wassers dient. Die Belastung erfolgt mittels eines Schwimmkörpers *Sk* und Hebelübertragung. Zur Bestimmung der Dehnung war vor der unteren Fassung ein Meßmikroskop fest montiert, mit dem eine am Messinggefäß angebrachte Marke anvisiert wurde ****.

---

der Freundlichkeit der Herren Geh.-Rat Dr.-Ing. E. Seidl und Bergrat Dr. W. Fulda verdanken, zeigte im Röntgenbild keinerlei Anhalt für eine geregelte Textur. Das mikroskopische Bild (Fig. 5) ergibt, daß es sich hier um bereits rekristallisiertes Material handelt.

* Vgl. z. B. E. Schmid, ZS. f. Metallkde. **19**, 154, 1927.

** W. Obreimow und L. W. Schubnikoff, l. c.

*** M. Polanyi und G. Sachs, ZS. f. Phys. **33**, 692, 1925.

**** Ersatz des Kristalles durch einen (bei den benutzten Belastungen praktisch undehnbaren) Metallstab lieferte die zur Korrektur der Dehnung erforderliche Kenntnis der Durchbiegung der Apparatur als Funktion der Last.

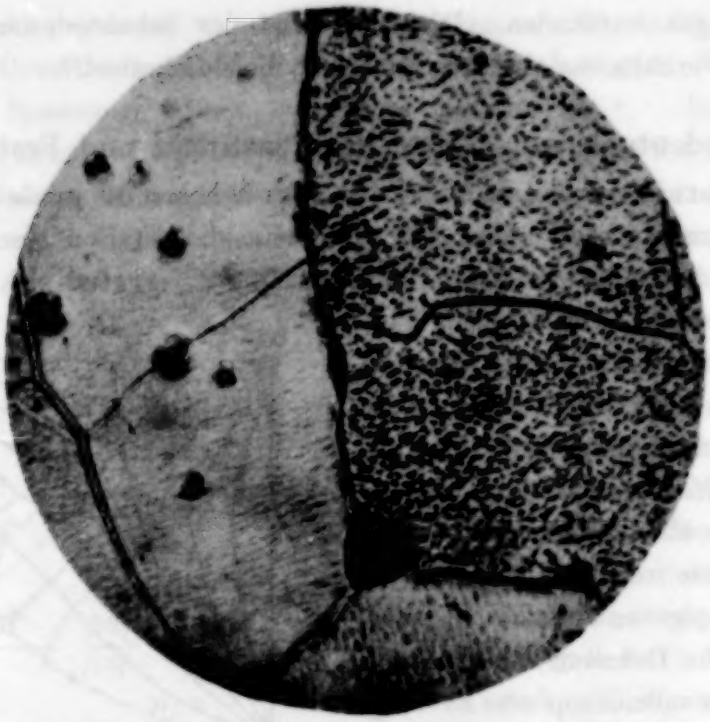


Fig. 5. Geätzter Schliff faserstruierten natürlichen Steinsalzes. $V = 330$. Reste alter Korngrenzen in einheitlich reflektierenden Kristallen.

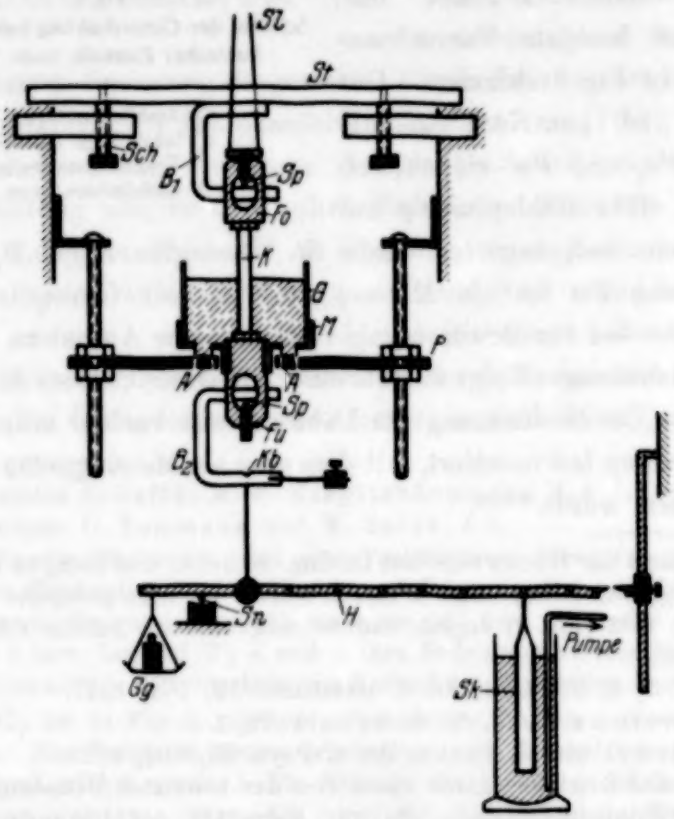


Fig. 6. Schema der Versuchsanordnung.

Die zur Untersuchung der Temperwirkung benutzten Stäbchen waren alle aus demselben Kristallblock (*C*) hergestellt. Ein Teil von ihnen wurde der Glühbehandlung wie bei W. Obreimow und L. W. Schubnikoff (drei Tage bei etwa 600° C) unterworfen. Mikroskopische Prüfung nach der Glühung ließ keinerlei Schädigung der Kristalle erkennen. Die Oberfläche wies einen schönen seidigen Glanz auf; die Zähligkeit der Stäbchenachse war durch auftretende Intensitätsmaxima

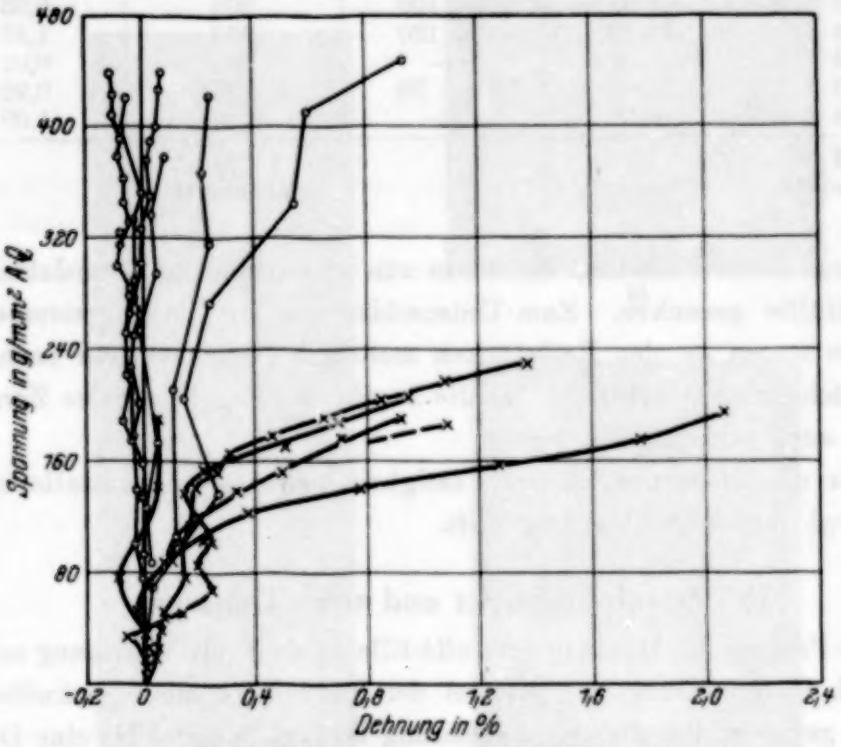


Fig. 7. Dehnungskurven von Steinsalzkristallen.
○ Nicht getempert.
× drei Tage bei etwa 600° C getempert.

bei paralleler Beleuchtung scharf erkennbar. Der Durchmesser der Kristallstäbchen zeigte nach der Glühung eine in der Regel etwa 1 % betragende Abnahme.

In Fig. 7 sind die mit ungeglühten und geglühten Stäbchen (parallel [100]) aufgenommenen Dehnungskurven wiedergegeben. Bei den getemperten Stäbchen beobachteten wir Dehnungen bis zu 2 %; die Dehnungskurven der ungetemperten Kristalle fallen mit der Spannungsachse zusammen*. An den gedehnten getemperten Stäben konnten deutlich zuweilen mehrere Scharen von Translationsstreifen (parallel Dodekaederebenen) beobachtet werden. Die Zerreißfestigkeit der Kristalle ist durch die

* Zwei herausfallende Kurven, in denen scheinbar Dehnung auftrat (0,94 und 0,26 %), sind ersichtlich durch Versuchsfehler gefälscht.

Tabelle 2. Einfluß von Temperung auf Festigkeit und Plastizität von Steinsalzkristallen.

Nicht getempert		Getempert 3 Tage, 600° C		
Zerreißfestigkeit g/mm²	Dehnung %	Beginn plastischer Dehnung g/mm²	Zerreißfestigkeit g/mm²	Dehnung %
445	(0,94)	70—80	194	2,07
420	— 0,05	~ 100	205	0,95
420	(0,26)	~ 120	228	1,37
378	0,09	—	191	0,05
439	0,08	~ 70	190	0,92
439	— 0,13	—	185	1,09
423 (Mittelwert)			**199** (Mittelwert)	

Temperung — trotz der dem Zerreißen nun vorangehenden Translation — auf die Hälfte gesunken. Zum Unterschied von den nicht getemperten Kristallen waren an den Reißstücken mehrfach (tiefe) Anrisse nach der Würfelfläche zu beobachten. Tabelle 2 gibt die Ergebnisse der Zerreißversuche auch zahlenmäßig wieder.

Über die Untersuchung der Festigkeit getemperter Kristalle unter Wasser vgl. den folgenden Abschnitt.

IV. Der Joffé-Effekt und seine Deutung.

Eine Prüfung der Deutung des Joffé-Effekts als Reißverfestigung schien uns durch Untersuchung von parallel der Raumdiagonalen geschnittenen Stäbchen gegeben. Bei dieser Orientierung ist (vgl. Kapitel II) eine Dodekaedertranslation ausgeschlossen, und eine beim Zerreißversuch unter Wasser eventuell auftretende Verfestigung könnte (falls nicht auch bei Zimmertemperatur Oktaedertranslationen eintreten) nicht im Sinne einer Reißverfestigung gedeutet werden. Eine weitere Prüfung der Polanyischen Hypothese bestünde in der Vergrößerung des Ausmaßes der dem Bruche vorangehenden Deformation, die nach Temperung der Kristalle, Erhöhung der Temperatur und Konzentration des Lösungsmittels erwartet werden kann.

A) Versuche. Die Versuche sind mit der in Fig. 6 dargestellten Anordnung ausgeführt worden. Bei Ablösung unter Spannung wurden die Kristalle mittels einer in die Kerbe *Kb* gehängten Wagschale mit einem bestimmten Gewicht (das eine bestimmte Ausgangsspannung definiert) belastet und sodann der Glaszylinder *G* bis über die Mitte der Kristallstäbchen mit destilliertem Wasser (bzw. Lösung bestimmter Konzentration) gefüllt. Nach erfolgtem Reißen wurde das Wasser sofort bei

den Stutzen *A* abgelassen und der Kristall mit Alkohol und Äther getrocknet. Bei den Versuchen in heißem Wasser waren die Kristalle nicht in die Fassungen gekittet, sondern lagen mit angedrehten Köpfen in entsprechenden in die Fassungen eingeschraubten Einsätzen auf. Die

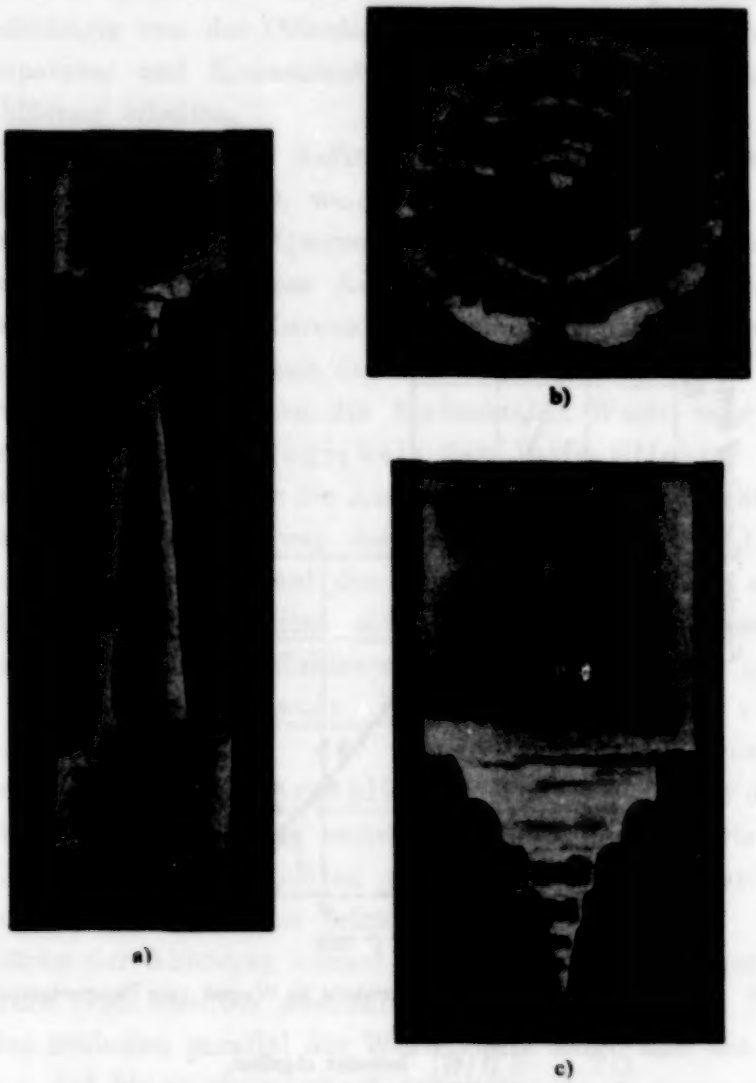


Fig. 8. Ablösung zylindrischer Steinsalzkristalle.
a) Gesamtbild eines unter Wasser zerrissenen Stäbchens $V = 3{,}6$,
b) Aufsicht des oberen Teiles desselben $V = 7$,
c) oberer Teil eines in heißem Wasser abgelösten Kristalls $V = 6$.

Temperatur des Wassers wurde mittels einer den Kristall umgebenden Heizspirale auf $85^0 \pm 2^0$ C gehalten. Die Zerreißversuche vorher spannungsfrei abgelöster Kristalle, bei denen wir in Ergänzung der Versuche von W. Ewald und M. Polanyi* die Ablösung in sehr weiten Grenzen ver-

* W. Ewald und M. Polanyi, l. c.

änderten, wurden so ausgeführt, daß der Kristall mit den Fassungen zunächst auf der Platte P ruhte, wobei der Druck der oberen Fassung durch ein Gegengewicht beseitigt war. (Die Schnüre Sl führten zu der einen Seite einer entsprechend ausbalancierten Waage.) Nach der Ablösung wurde das Wasser zur Vermeidung von Erschütterungen abgesaugt

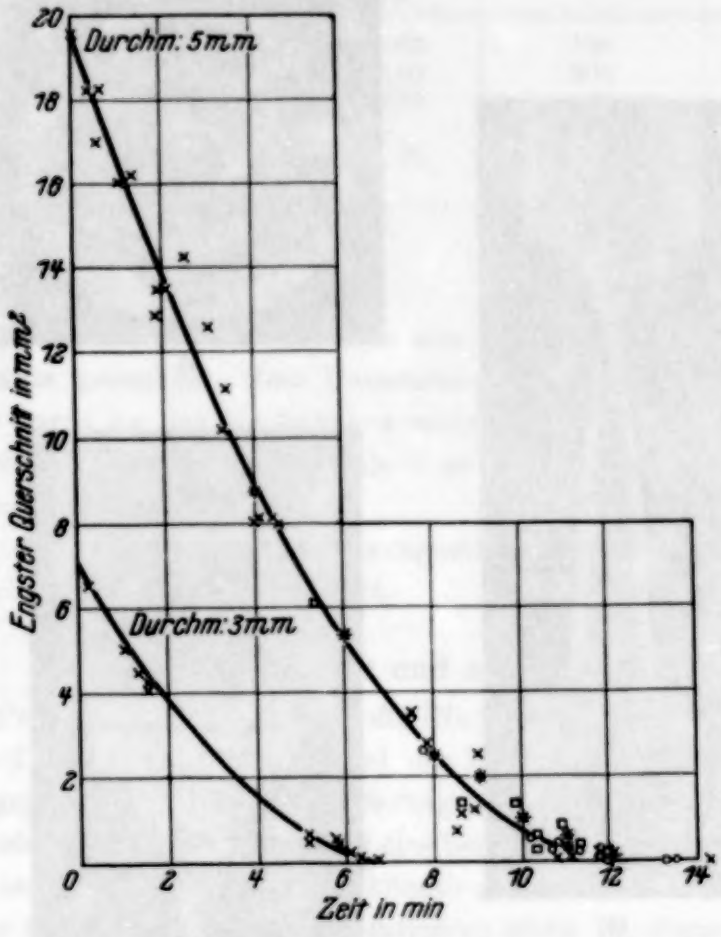


Fig. 9. Lösung zylindrischer Steinsalzkristalle in Wasser von Zimmertemperatur.

× Stäbe ∥ [100]
□ " ∥ [110] } belastet abgelöst.
○ " ∥ [111]
✱ " ∥ [100] unbelastet abgelöst.

Die glatten Kurven sind mit $\frac{dr}{dt} = \text{const} = 0{,}20$ mm/min berechnet.

und der Kristall sorgfältig getrocknet (Alkohol, Äther, mäßig warmer Luftstrom). Durch gleichzeitige Betätigung der Schrauben Sch wurde sodann der Bügel B_1 langsam gehoben, bis nach Auflage der Stahlspitze Sp auf der oberen Fassung die untere von der Platte abgehoben war. Die Belastung erfolgte sodann in der Regel mit Hilfe der Hebelanordnung.

Die Form der abgelösten Kristalle ist aus Fig. 8 ersichtlich. Der untere Teil der Stäbchen ist zufolge des Absinkens gesättigter Lösung entlang dem Kristall konisch, der obere Teil zeigt charakteristische Absätze, die ihr Entstehen ruckartigem Absinken des an dem Stabe hochgestiegenen Lösungsmittels verdanken. Die Ausbildung dieser Absätze erfolgt unabhängig von der Orientierung der Stäbchen*. Auch bei erhöhter Temperatur und Konzentration des Lösungsmittels bleibt diese Art der Ablösung erhalten.

Die Geschwindigkeit der Auflösung des Steinsalzes in destilliertem Wasser ergibt sich aus Fig. 9, welche die nach verschiedenen Lösungszeiten ermittelten engsten Querschnitte für Stäbchen (verschiedener Orientierung) von 5 und 3 mm Ausgangsdurchmesser als Funktion der Zeit darstellt. Die glatten Kurven sind unter der Annahme einer konstanten Abnahmegeschwindigkeit des Radius von 0,20 mm/min (für etwa 20° C) berechnet. Sie gleichen die beobachteten Werte sehr gut aus.

1. Orientierungsabhängigkeit des Joffé-Effekts. Die Ergebnisse unserer Versuche über die Abhängigkeit des Joffé-Effekts von der kristallographischen Orientierung der Stabachse sind in Fig. 10 wiedergegeben. Es sind hier die auf den Zerreißquerschnitt des abgelösten Kristalls bezogenen Festigkeiten als Funktion der Ausgangsspannung aufgetragen. Die einzelnen Zahlenwerte sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Als wesentlichster Punkt ergibt sich zunächst, daß auch die parallel der Raumdiagonale orientierten Kristallstäbchen einen erheblichen Anstieg der Festigkeit aufweisen. Das Ausmaß der erzielten Verfestigung ist, wie der Vergleich mit den Trockenfestigkeiten ergibt, bei den drei untersuchten Orientierungen das gleiche und beträgt etwa das Zehnfache. Der Einfluß der Stärke der Ablösung kommt in dieser Darstellung nur schwach zum Ausdruck (vgl. hierüber Abschnitt B).

Bei den Stäbchen parallel der Würfelkante zeigt sich die auffällige Erscheinung, daß bis zu einer scharf definierten Ausgangsspannung (von 216 g/mm²) herab eine Verfestigung nicht in Erscheinung tritt: der Kristall zerreißt in diesen Fällen nicht an der engsten Stelle, sondern im trocken gebliebenen Teile, etwa 0,1 bis 0,5 mm über der Benetzungsgrenze. Die Zerreißfestigkeiten sind demgemäß mit der ursprünglich aufgebrachten Spannung identisch. Über die Festigkeit der abgelösten Teile sagen

* Mit abnehmendem Durchmesser der Stäbchen sinkt die Höhe einer benetzenden Flüssigkeitssäule. Das hier beobachtete unstetige Absinken im Verlauf der Ablösung deutet auf Überschreitungserscheinungen hin.

diese Versuche somit nichts aus. Die Ursache für dieses Versagen bei Spannungen, die bis zu 50 % unterhalb der normalen Trockenfestigkeit liegen, kann vielleicht darin erblickt werden, daß zufolge der Form der Ablösung (Fig. 8) ein Eindringen des Wassers nach oben in den unbenetzten Teil des Kristalls möglich ist und der Grenzschicht zwischen

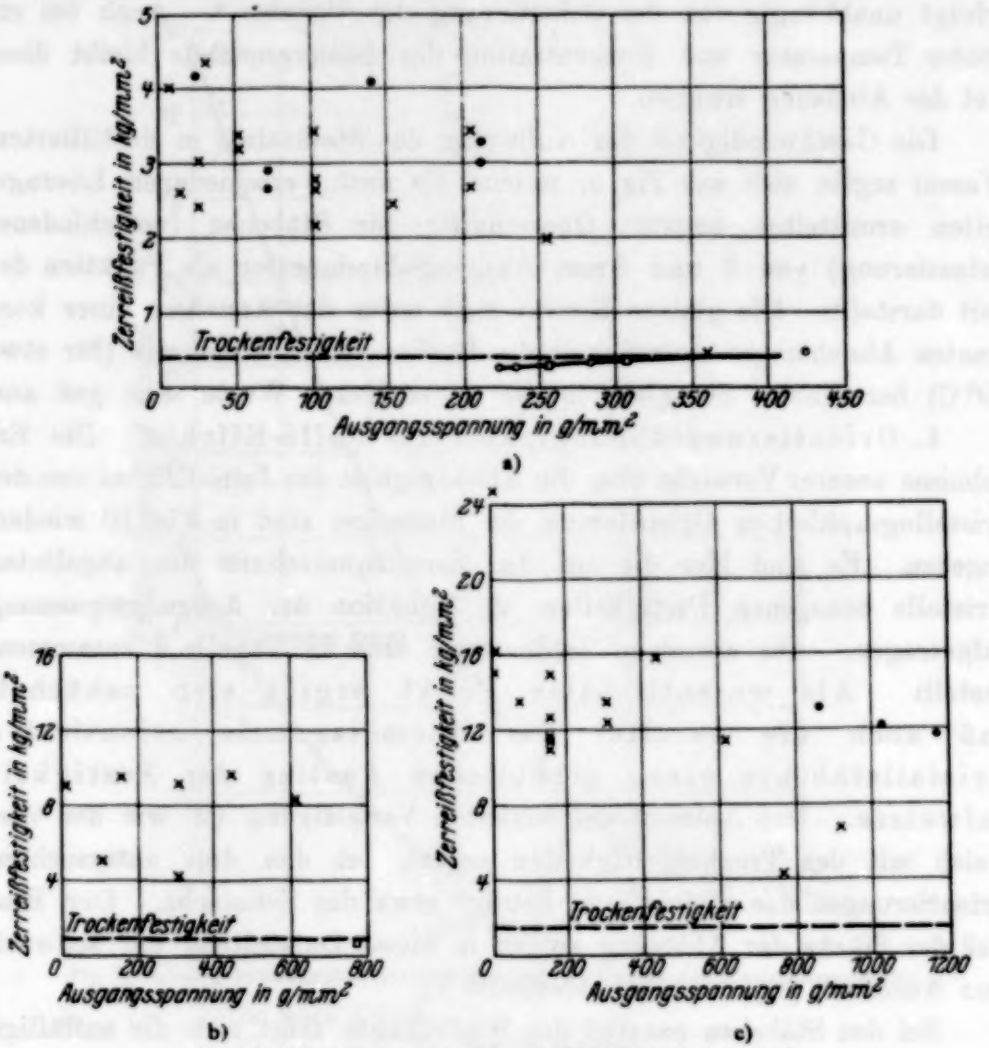


Fig. 10. Verfestigung belastet abgelöster Steinsalzkristalle.
a) Stabachse || [100],
b) - || [110],
c) - || [111].
× Ausgangsdurchmesser 5 mm
● - 3 mm

wasserhaltigem und trockenem Kristall diese niedrigen Festigkeiten zukommen. Das Zurücktreten dieser Erscheinung bei den parallel [101] und [111] orientierten Stäbchen dürfte im Sinne dieser Auffassung darauf zurückzuführen sein, daß in diesen Fällen keine Spaltfläche parallel der Grenzzone liegt.

Tabelle 3. Orientierungsabhängigkeit des Joffé-Effekts.
Stabachse ∥ [100].

Material	Ausgangsspannung g/mm²	Ablösezeit Minuten	Engster Querschnitt mm²	Festigkeit der engsten Stelle g/mm²	Verfestigung	Dehnung %
a) Ausgangsdurchmesser 5 mm.						
Y	358	0,6	18,3	383	0,9*	
		1,3	16,2	> 430**	> 1,0	
Y	306	4,4	8,12	> 740	> 1,8	
Z		1,0	16,0	> 375	> 0,9	
		0,5	17,0	> 353	> 0,9	
Y	255	9,0	2,52	1980	4,7	
		~ 7,5	5,72	> 875	> 2,3	
B		2,5	14,25	> 351	> 0,9	
		1,8	12,9	> 388	> 1,0	
Z		0,5	17,0	> 294	> 0,7	
		0,3	18,2	> 275	> 0,7	
		3,4	11,2	> 446	> 1,1	
		—	12,3	> 406	> 1,0	
F		1,4	15,3	> 327	> 0,8	
Z	229	4,1	8,17	> 550	> 1,4	
		1,9	13,5	> 340	> 0,8	
F		1,8	13,9	> 324	> 0,8	0,8
Z	216	4,5	8,04	> 506	> 1,2	
F		2,8	11,4	> 373	> 0,9	0,6
		2,8	11,2	> 380	> 0,9	1,2
		3,2	10,0	> 425	> 1,0	1,5
Z	204	8,6	1,16	3435	8,4	
Y		9,0	1,51	2650	6,5	
B	153	8,9	1,22	2450	6,0	
O	102	9,6	0,92	2180	5,4	10
		10,6	0,58	3430	8,4	11
Y		8,5	0,75	2670	6,6	
Z		~ 11,3	0,72	2770	6,8	
B	51	11,3	0,31	3180	7,8	
O		10,2	0,30	3390	8,3	5
O	31	11,7	0,14	4350	10,7	4
B	26	11,8	0,21	2420	6,0	
		11,1	0,17	3010	7,4	
B	13	10,8	0,097	2610	6,4	
Z	9	14,2	0,045	4020	9,9	
b) Ausgangsdurchmesser 3 mm.						
M	424	0,2	6,51	> 461	> 1,1	
	283	~ 1,0	5,03	> 400	> 1,0	
	255	1,5	4,25	> 424	> 1,0	
	233	1,5	4,10	> 403	> 1,0	
	222	1,3	4,46	> 354	> 0,9	
M	212	5,8	0,46	3250	8,0	
K		5,8	0,51	2970	7,3	8
M	141	6,1	0,25	4050	10,0	
M	71	6,3	0,17	2920	7,2	
K		5,5	0,19	2660	6,5	3
M	27	6,7	0,046	4160	10,2	

* Die in dieser Spalte angegebenen Verfestigungen sind auf Grund einer Trockenfestigkeit von 407 g/mm² berechnet. — ** In den mit einem >-Zeichen versehenen Fällen trat das Zerreißen im trocken gebliebenen Teile des Kristalls ein.

Stabachse ‖ [101]. Ausgangsdurchmesser 5 mm.

Material	Ausgangsspannung g/mm²	Ablösezeit Minuten	Engster Querschnitt mm²	Festigkeit der engsten Stelle g/mm²	Verfestigung	Dehnung %
Z	Trocken zerrissen			851		
				854		
				655		
				660		
Z	764	5,3	6,15	> 2440	> 2,9*	
Y	612	8,6	1,44	8350	9,8	
Z	445	10,9	0,93	9630	11,3	
Y	306	9,8	1,41	4250	5,0	
		10,3	0,65	9180	10,7	
Z	153	10,3	0,32	9450	11,1	
Y	102	11,3	0,40	5000	5,9	
Z	9	11,9	0,02	8950	10,5	

* Als Trockenfestigkeit wurde 850 g/mm² angenommen.

Stabachse ‖ [111]. Ausgangsdurchmesser 5 mm.

D	Trocken zerrissen			1 500		
				1 660		
				1 450		
				1 432		
E				1 300		
Z				1 269		
Z	1170	5,0*	0.77	11 680	8,2**	
E	1025	5,1*	0,66	12 150	8,5	
D	918	7,8	2,65	6 800	4,6	
Z	864	5,1*	~ 0,51	13 120	9,2	
D	765	7,5	3,38	4 440	2,9	
	612	9,9	1,05	11 400	8,0	
Z	438	10,2	0,57	15 800	10,6	
D	306	10,8	0,44	13 500	9,5	
F		10,8	0,48	12 360	8,7	1
D		11,8	0,26	11 500	8,1	
E		10,7	0,27	10 950	7,7	
Z	153	11,9	0,20	14 900	10,4	
		11,3	0,24	12 650	8,9	
F		13,3	0,26	11 600	8,1	~ 1
D	77	11,8	0,113	13 500	9,5	
F	10	~ 12	0,012	16 100	11,3	
D	9	13,3	0,012	15 000	10,5	
Z		13,5	0,0074	24 700	16,5	

* Durchmesser der Stäbchen 3 mm. — ** Als Trockenfestigkeit ist 1429 g/mm² verwendet.

2. Bedeutung der Plastizität für die Verfestigung. Für die Auffassung des Joffé-Effekts als „Reißverfestigung“ ist eine dem Zerreißen unter Wasser vorangehende plastische Dehnung der Kristalle Voraussetzung. Eine solche wurde auch von A. Smekal durch Verfärbungsversuche mit Röntgenstrahlen wahrscheinlich gemacht*. Die von uns benutzte mikroskopische Beobachtung gestattete eine unmittelbare Messung

* A. Smekal, Naturwissensch. **16**, 743, 1928.

während des Versuchs. Fig. 11 zeigt die an Stäbchen parallel [100] und [111] erhaltenen Dehnungen als Funktion der Ablösungszeit. Die Berechnung geschah unter Zugrundelegung der benetzten Länge des Kristalls (vgl. Fig. 8) als Ausgangslänge*. Die an den Stäben parallel der Raumdiagonale beobachteten Dehnungen liegen erheblich unter den an Würfelstäbchen gefundenen. Der Nachweis einer Oktaedertranslation bei den [111]-Stäbchen ist uns nicht gelungen**.

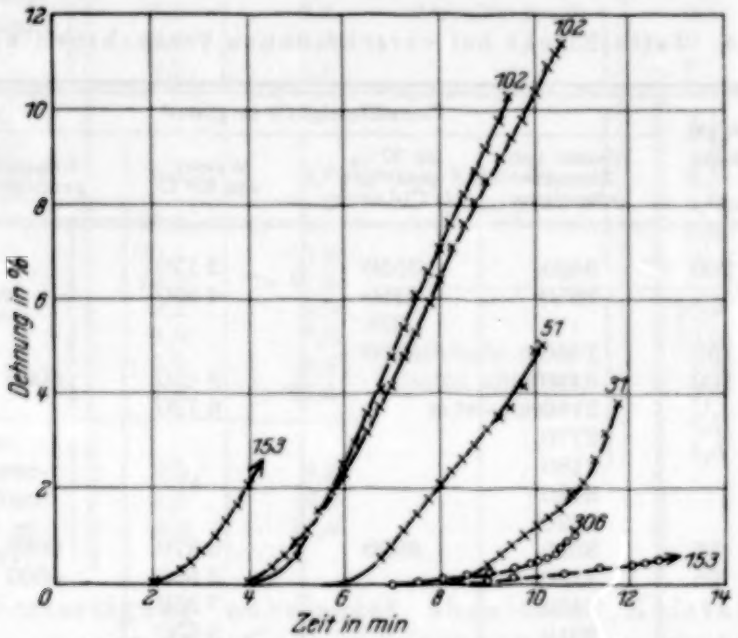


Fig. 11. Dehnung von Steinsalzkristallen im Joffé-Versuch.
× ∥ [100], ○ ∥ [111]. Ausgangsspannung in g/mm² jeweils angeschrieben.

Der Einfluß von plastizitätsfördernden Versuchsbedingungen auf die Festigkeit im Joffé-Versuch ist in Tabelle 4 dargestellt. Versuchen in zu 80 % gesättigter Na Cl-Lösung (weitgehende Herabsetzung der Dehnungsgeschwindigkeit durch Verlängerung der Versuchsdauer), in heißem Wasser (85° C) und mit vorher getemperten Stäben (vgl. Kapitel III) sind

* Auch bei den Versuchen mit hohen Ausgangsspannungen, in denen die Kristalle im trockenen Teile zerrissen, wurden Dehnungen bis 1,5% festgestellt.

** Aus den wirkenden Ausgangsspannungen und den Zeiten des Beginns der Dehnung kann mit Hilfe der Fig. 9, die den Querschnitt als Funktion der Zeit angibt, die Streckgrenze bestimmt werden. Für die Würfelstäbchen (5 mm Durchmesser) der Fig. 11 ergeben sich so Streckgrenzen von 218, 225, 225, 195 und 226 g/mm². Die Abnahme der Streckgrenze durch die Wirkung des Wassers (im trockenen Zustand liegt sie über der Zerreißfestigkeit, d. h. über 400 g/mm²) geht aus diesen Zahlen deutlich hervor. Es ist jedoch anzumerken, daß die Wasserwirkung nicht wie Temperung bei verschiedenem Ausgangsmaterial zu einer Egalisierung der Streckgrenze führt. An Würfelstäbchen anderer Herkunft (3 mm Durchmesser) fanden wir im Wasser um 600 g/mm² stark streuende Streckgrenzen.

zum Vergleich die Ergebnisse von normalen Jofféversuchen bei Zimmertemperatur gegenübergestellt. Hierzu sind aus Tabelle 3 jene Versuche ausgewählt, deren Ausgangsspannung den unter den veränderten Bedingungen ausgeführten Versuchen entspricht. Man erkennt, daß eine Steigerung der Festigkeit nur in geringem Ausmaß vorhanden ist; lediglich bei den in heißem Wasser abgelösten Kristallen tritt bei kleinen Ausgangsspannungen eine deutlich stärkere Verfestigung auf*.

Tabelle 4. Joffé-Effekt bei verschiedenen Versuchsbedingungen.

Ausgangsspannung g/mm²	Zerreißfestigkeit in g/mm²			
	Wasser von Zimmertemperatur	zu 80 % gesättigte Na Cl-Lösung	Wasser von 85° C	Kristalle getempert
~ 200	3435	3550	3 170	
	2650	4760	4 650	
		334		
150	2450	3000		
100	3430		3 450	4000
	2180		6 720	
	2770			
	2180			
	3420			
	2670			
50	3390	3920	3 370	4080
25	4350		> 3 850	4600
	2420		7 350	
	3010		> 5 200	
10	2610	2550	>> 11 280	
	4020	3600	> 1 880	

Über die Beziehungen zwischen der dem Zerreißen von Steinsalzkristallen (parallel [100]) vorangehenden Dehnung und ihrer Festigkeit gibt Tabelle 5 Auskunft. Sie enthält die Ergebnisse unserer sämtlichen Versuche, in denen Verfestigung und Dehnung gemessen wurden. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Ausmaß der Dehnung und der Verfestigung ist nicht erkennbar. Insbesondere sei hier nochmals auf die Herabsetzung der Festigkeit im Trockenversuch durch Temperung der Kristalle, die erhebliche Dehnung zur Folge hat, hingewiesen**.

* Auch hier erreichten wir jedoch in keinem Falle die von A. Joffé angegebenen hohen Festigkeiten von 160 kg/mm², obwohl die Ablösung in unseren Versuchen mindestens ebensoweit (bis auf Endquerschnitte von 0,008 mm²) getrieben war.

** Die Streckgrenzen der heiß abgelösten Kristalle konnten wir aus dem Verlauf der Dehnung-Zeitkurven nicht genügend scharf ermitteln; die der getemperten Kristalle betrug auch unter Wasser etwa 100 g/mm².

Tabelle 5.
Dehnung und Verfestigung von Steinsalzkristallen (∥[100]).

a) Unter Wasser zerrissen.

Bedingungen	Dehnung %	Verfestigung
Wasser von Zimmertemperatur	11,4	8,4
	10,3	5,4
	7,8	7,3
	5,1	8,3
	3,8	10,3
	3,2	6,5
zu 80% gesättigte Na Cl-Lösung	6,4	8,7
Wasser von 85° C	26,8	> 3,2
	20,6	16,5
	13,9	> 12,8
	9,2	8,5
	8,0	7,8
	7,9	8,3
	1,8	> 27,6
Wasser von Zimmertemperatur, Kristalle getempert	6,5	8,2
	4,6	10,0
	4,5	11,4

b) Trocken zerrissen.

Bedingungen	Dehnung %	Verfestigung
Gew. Zerreißversuch	(0,9)	1
	(0,3)	
	0,1	
	0,1	
	~ 0	
	~ 0	
Kristalle getempert	2,1	~ 0,5
	1,4	
	1,1	
	1,0	
	0,9	
	~ 0	
Kristalle unbelastet abgelöst, getrocknet*	10,9	6,9
	10,0	5,4
	7,4	10,2
	7,1	6,0
	4,1	7,7
	1,4	1,4

3. Verfestigung unbelastet abgelöster Kristalle. Eine Hauptstütze für die Auffassung des Joffé-Effekts als Reißverfestigung sehen W. Ewald und M. Polanyi in dem von ihnen aufgezeigten Befund, daß eine Ablösung nur dann verfestigend wirkt, wenn sie unter Spannung erfolgt, hingegen unwirksam ist, wenn die Kristalle unbelastet abgelöst werden. Wegen der im Wasser vorhandenen Plastizität kann im ersten Falle Deformation und damit Verfestigung erfolgen, im zweiten Falle bleibt sie dagegen aus. Allerdings wurde bei sehr weitgehend abgelösten Stäbchen auch noch im getrockneten Zustand deutliche Biegsamkeit beobachtet**.

Unsere Versuche über die Verfestigung im normalen Jofféversuch zeigen nun, daß für die eine Gruppe der Versuche von W. Ewald und M. Polanyi wegen der geringen Ablösung auch für den Fall, daß sie unter Spannung erfolgt wäre, keine namhafte Verfestigung eintreten

* Bezüglich der Zerreißversuche an vorher unbelastet abgelösten Kristallen vgl. den folgenden Abschnitt.

** W. Ewald und M. Polanyi, l. c. In einem Falle wurde hier etwa dreifache Verfestigung beobachtet.

konnte (vgl. auch Fig. 13)*. Die von uns durchgeführte Wiederholung, bei der wir das Maß der Ablösung in weiten Grenzen variiert haben**, ergab ein von dem oben geschilderten abweichendes Bild. In Tabelle 6

Tabelle 6. Verfestigung unbelastet abgelöster Steinsalzkristalle.

Orientierung Durchmesser	Querschnitt nach der Ablösung mm^2	Festigkeit g/mm^2	Verfestigung der engsten Stelle
∥ [100], 5 mm	14,3	204	> 0,7
	13,9	236	> 0,8
	11,9	690	1,7
	7,50	392	> 2,5
	3,53	865	2,1
	3,08	2200	5,4
	2,13	1420	3,5
	1,58	1500	3,7
	1,52	2820	6,9
	1,04	2460	6.0
	0,80	1910	4,7
	0,52	3150	7,7
	0,31	4140	10,2
∥ [100], 3 mm	4,80	362	> 1,4
∥ [101], 5 mm	1,46	3220	3,8
∥ [111], 5 mm	0,36	6300	4,4
	0,25	6470	4,5
∥ [111], 3 mm	2,36	4530	3,2

sind die erhaltenen Versuchsergebnisse zusammengestellt. Man erkennt, daß auch nach Ablösung in völlig spannungsfreiem Zustand Verfestigungen beobachtet werden, deren Größenordnung mit der im normalen Joffé-Versuch festgestellten übereinstimmt. An dem konischen Reißstück der Kristalle sind deutlich bisweilen mehrere Scharen von Translationsstreifen [parallel (1 1 0)] erkennbar (vgl. Fig. 12). Die bei diesen Versuchen auftretenden Dehnungswerte sind, soweit sie gemessen wurden, bereits in Tabelle 5 enthalten***.

B. Diskussion der Ergebnisse. Eine zusammenfassende Darstellung unserer Versuche ist in Fig. 13 gegeben, in der die Verfestigung als Funktion des abgelösten Querschnitts aufgetragen ist. Man erkennt, daß auf diese Weise eine einheitliche Darstellung der unter sehr ver-

* Für die sehr weitgehend abgelösten Kristalle läßt die verwendete Belastungsart (Zufließenlassen von Schrot) die Möglichkeit von Fehlern zu.

** Für die experimentellen Einrichtungen vgl. den Anfang dieses Kapitels.

*** Die Werte der Streckgrenze waren aus den erhaltenen Dehnungskurven nicht mit genügender Schärfe zu bestimmen. Eine Erniedrigung unter die Trockenfestigkeit schien auch hier vorhanden.

schiedenen Bedingungen durchgeführten Versuche möglich ist. Aus der Figur tritt deutlich hervor, daß die Kristalle sehr weitgehend abgelöst werden müssen, um merkliche Verfestigung zu zeigen, die dann mit sehr starker Ablösung sehr steil ansteigt. Die in die Figur ebenfalls eingezeichneten Versuche von W. Ewald und M. Polanyi, die sich auf belastet abgelöste Kristalle beziehen, fügen sich dieser Darstellung vor-

Fig. 12. Abgelöster, gedehnter Steinsalzkristall mit Translationsstreifung $V = 10$.

züglich ein. Maßgebend für das Ausmaß der Verfestigung scheint danach lediglich die Stärke der Ablösung zu sein.

Überblicken wir schließlich vom Standpunkt unserer Versuche die beiden zur Erklärung des Joffé-Effekts vorgebrachten Deutungen, so ist hervorzuheben:

1. Mit der Rißvorstellung sind unsere Versuche nur unter sehr speziellen Annahmen über diese Risse zu vereinbaren. Die Risse müßten eine erhebliche mittlere Tiefe besitzen und von Orientierung und Material unabhängig sein. Die Tatsache, daß für Kristalle mit verschiedenem Querschnitt (7 bis 25 g/mm²) dieselbe Verfestigungskurve gilt, bedingte weiterhin Proportionalität der mittleren Rißtiefe mit dem Querschnitt der Kristalle.

2. Für die Erklärung als Reißverfestigung bieten unsere Versuche keine Belege. Hervorgehoben sei das Auftreten der Verfestigung im gleichen Maße bei den verschiedenen Orientierungen, denen ganz verschiedene Translationsmöglichkeiten zukommen, und das Fehlen einer Beziehung zwischen dem Ausmaß der Dehnung und dem Grade der Verfestigung. Die die Translation begleitende Reißverfestigung scheint hinter einer noch unbekannten Hauptursache der Verfestigung völlig zurückzustehen.

Über diese Hauptursache sei schließlich die noch ganz unbewiesene Vermutung geäußert, daß es sich um innere Veränderungen des Kristalls

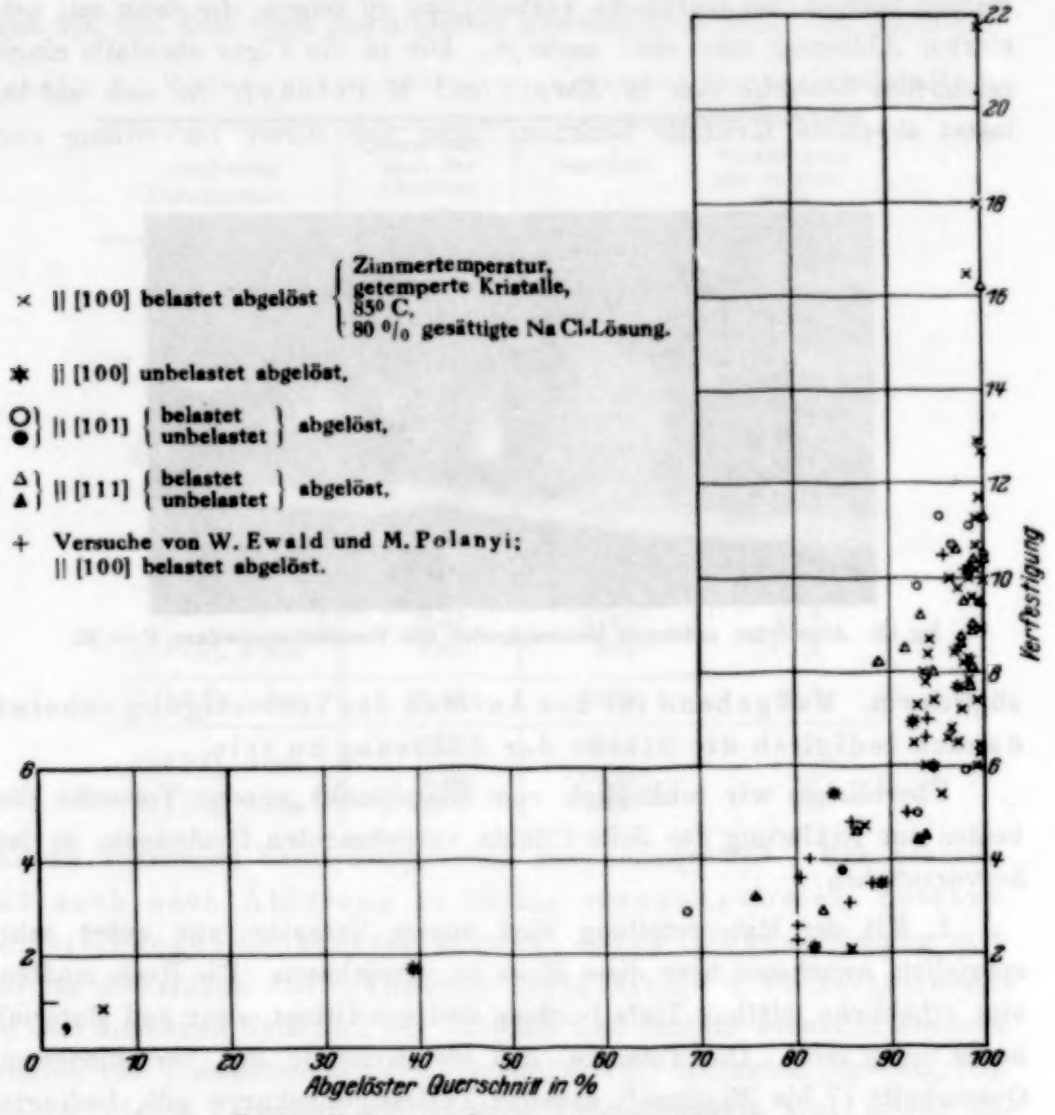

× ‖ [100] belastet abgelöst { Zimmertemperatur, getemperte Kristalle, 85° C, 80 % gesättigte Na Cl-Lösung.
✱ ‖ [100] unbelastet abgelöst,
○ ● ‖ [101] { belastet / unbelastet } abgelöst,
△ ▲ ‖ [111] { belastet / unbelastet } abgelöst,
+ Versuche von W. Ewald und M. Polanyi; ‖ [100] belastet abgelöst.
Verfestigung
Abgelöster Querschnitt in %
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22

Fig. 13. Verfestigung bewässerter Steinsalzkristalle.

handelt, die als Folge des in den Kristall eingedrungenen Wassers entstehen. In welcher Weise dieses Eindringen vor sich geht und welcher Art die zur Festigkeitserhöhung führenden Änderungen im Kristall sind, wissen wir nicht*. Einen Hinweis auf die Möglichkeit dieser Erklärung

* Ob auch die zu der obigen Vermutung in gewissem Gegensatz stehende Erniedrigung der Streckgrenze unter Wasser auf einem Eindringen des Wassers in den Kristall beruht, oder ob es sich hier lediglich um Beseitigung oberflächlicher „Verriegelungen" im Sinne W. Ewalds und M. Polanyis handelt, sei dahingestellt. Eine Entscheidung könnten nur systematische Versuche über die Abhängigkeit der Streckgrenze von der Stärke der Ablösung bringen.

sehen wir in den von A. Smekal beobachteten Änderungen der elektrolytischen Leitfähigkeit unbelastet abgelöster Kristalle*.

V. Zusammenfassung.

1. Die Orientierungsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Steinsalzkristallen ist im wesentlichen im Sinne der Sohnckeschen Auffassung durch eine konstante Grenznormalspannung senkrecht zur Würfelfläche gegeben.

2. Die Geometrie des Translationsmechanismus nach $T = (101)$, $t = [10\bar{1}]$ wird erörtert.

3. In Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen wird ein erhebliches Absinken von Streckgrenze und Festigkeit von Steinsalzkristallen nach Temperung beobachtet.

4. Die Abhängigkeit der Verfestigung bewässerter Kristalle von Orientierung und Plastizität wird untersucht. Belastung während der Ablösung spielt für das Ausmaß der Verfestigung keine Rolle. Die beiden zur Deutung des Joffé-Effekts vorgebrachten Erklärungen (Ablösung oberflächlicher Risse und Reißverfestigung zufolge erhöhter Plastizität) sind mit den erhaltenen Ergebnissen schwer in Einklang zu bringen. Es wird vermutet, daß die hohen Verfestigungen durch innere Veränderungen im Kristall bedingt sind, die zufolge eingedrungenen Wassers entstehen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für weitgehende Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit zu großem Danke verpflichtet.

---

* Nach einer noch unveröffentlichten uns freundlich zugänglich gemachten Arbeit von F. Quittner und A. Smekal. (Anmerkung bei der Korrektur: ZS. f. phys. Chem. B, **3**, 162, 1929.)

Elektron und Gravitation. I.

Von **Hermann Weyl** in Princeton, N. J.

(Eingegangen am 8. Mai 1929).

Einleitung. Verhältnis der allgemeinen Relativitätstheorie zu den quantentheoretischen Feldgleichungen des spinnenden Elektrons: Masse, Eichinvarianz, Fernparallelismus. Zu erwartende Modifikationen der Diracschen Theorie. — I. Zweikomponententheorie: Die Wellenfunktion ψ hat nur zwei Komponenten. — § 1. Bindung der Transformation der ψ an die Lorentztransformation des normalen Achsenkreuzes in der vierdimensionalen Welt. Asymmetrie von Zukunft und Vergangenheit, von rechts und links. — § 2. In der allgemeinen Relativitätstheorie wird die Metrik in einem Weltpunkt festgelegt durch ein normales Achsenkreuz. Komponenten von Vektoren relativ zu den Achsen und den Koordinaten. Kovariante Differentiation von ψ. — § 3. Allgemein invariante Fassung der Diracschen Wirkungsgröße, welche für das Wellenfeld der Materie charakteristisch ist. — § 4. Die differentiellen Erhaltungssätze von Energie und Impuls und die Symmetrie des Impulstensors folgen aus der doppelten Invarianz: 1. gegenüber Koordinatentransformation, 2. gegenüber Drehungen des Achsenkreuzes. Impuls und Impulsmoment der Materie. — § 5. Einsteins klassische Gravitationstheorie in der neuen analytischen Formulierung. Gravitationsenergie. — § 6. Das elektromagnetische Feld. Aus der Unbestimmtheit des Eichfaktors in ψ ergibt sich die Notwendigkeit der Einführung der elektromagnetischen Potentiale. Eichinvarianz und Erhaltung der Elektrizität. Das Raumintegral der Ladung. Einführung der Masse. Diskussion und Zurückweisung einer anderen Möglichkeit, in welcher die Elektrizität nicht als Begleitphänomen der Materie, sondern der Gravitation erscheint.

Einleitung.

In dieser Arbeit entwickle ich in ausgeführter Form eine Gravitation, Elektrizität und Materie umfassende Theorie, von der eine kurze Skizze in den Proc. Nat. Acad., April 1929, erschienen ist. Es ist von verschiedenen Autoren der Zusammenhang der Einsteinschen Theorie des Fernparallelismus mit der Spintheorie des Elektrons bemerkt worden*. Trotz gewisser formaler Übereinstimmungen unterscheidet sich mein Ansatz in radikaler Weise dadurch, daß ich den Fernparallelismus ablehne und an Einsteins klassischer Relativitätstheorie der Gravitation festhalte.

Um zweier Gründe willen verspricht die Adaption der Pauli-Diracschen Theorie des spinnenden Elektrons an die allgemeine Relativität zu physikalisch fruchtbaren Ergebnissen zu führen. 1. Die Diracsche Theorie, in welcher das Wellenfeld des Elektrons durch ein Potential ψ mit vier Komponenten beschrieben wird, gibt doppelt zu viel Energieniveaus; man sollte darum, ohne die relativistische Invarianz preiszugeben, zu den zwei Komponenten der Paulischen Theorie zurück-

* E. Wigner, ZS. f. Phys. **53**, 592, 1929; u. a.

kehren können. Daran hindert das die Masse m des Elektrons als Faktor enthaltende Glied der Diracschen Wirkungsgröße. Masse ist aber ein Gravitationseffekt; es besteht so die Hoffnung, für dieses Glied in der Gravitationstheorie einen Ersatz zu finden, der die gewünschte Korrektur herbeiführt. 2. Die Diracschen Feldgleichungen für ψ zusammen mit den Maxwellschen Gleichungen für die vier Potentiale f_p des elektromagnetischen Feldes haben eine Invarianzeigenschaft, die in formaler Hinsicht derjenigen gleicht, die ich in meiner Theorie von Gravitation und Elektrizität vom Jahre 1918 als Eichinvarianz bezeichnet hatte; die Gleichungen bleiben ungeändert, wenn man gleichzeitig

$$\psi \text{ durch } e^{i\lambda} \cdot \psi \quad \text{und} \quad f_p \text{ durch } f_p - \frac{\partial \lambda}{\partial x_p}$$

ersetzt, unter λ eine willkürliche Ortsfunktion in der vierdimensionalen Welt verstanden. Dabei ist in f_p der Faktor $\frac{e}{ch}$ aufgenommen ($-e$ Ladung des Elektrons, c Lichtgeschwindigkeit, $\frac{h}{2\pi}$ Wirkungsquantum). Auch die Beziehung dieser „Eichinvarianz" zum Erhaltungssatz der Elektrizität bleibt unangetastet. Es ist aber ein wesentlicher und für den Anschluß an die Erfahrung bedeutungsvoller Unterschied, daß der Exponent des Faktors, den ψ annimmt, nicht reell, sondern rein imaginär ist. ψ übernimmt jetzt die Rolle, welche in jener alten Theorie das Einsteinsche ds spielte. Es scheint mir darum dieses nicht aus der Spekulation, sondern aus der Erfahrung stammende neue Prinzip der Eichinvarianz zwingend darauf hinzuweisen, daß das elektrische Feld ein notwendiges Begleitphänomen nicht des Gravitationsfeldes, sondern des materiellen, durch ψ dargestellten Wellenfeldes ist. Da die Eichinvarianz eine willkürliche Funktion λ einschließt, hat sie den Charakter „allgemeiner" Relativität und kann natürlich nur in ihrem Rahmen verstanden werden.

An den Fernparallelismus vermag ich aus mehreren Gründen nicht zu glauben. Erstens sträubt sich mein mathematisches Gefühl a priori dagegen, eine so künstliche Geometrie zu akzeptieren; es fällt mir schwer, die Macht zu begreifen, welche die lokalen Achsenkreuze in den verschiedenen Weltpunkten in ihrer verdrehten Lage zu starrer Gebundenheit aneinander hat einfrieren lassen. Es kommen, wie ich glaube, zwei gewichtige physikalische Gründe hinzu. Gerade dadurch, daß man den Zusammenhang zwischen den lokalen Achsenkreuzen löst, verwandelt sich der Eichfaktor $e^{i\lambda}$, der in der Größe ψ willkürlich bleibt, notwendig

aus einer Konstante in eine willkürliche Ortsfunktion; d. h. nur durch diese Lockerung wird die tatsächlich bestehende Eichinvarianz verständlich. Und zweitens ist die Möglichkeit, die Achsenkreuze an verchiedenen Stellen unabhängig voneinander zu drehen, wie wir im folgenden sehen werden, gleichbedeutend mit der Symmetrie des Energieimpulstensors oder mit der Gültigkeit des Erhaltungssatzes für das Impulsmoment.

Bei jedem Versuch zur Aufstellung der quantentheoretischen Feldgleichungen muß man im Auge haben, daß diese nicht direkt mit der Erfahrung verglichen werden können, sondern erst nach ihrer Quantisierung die Unterlage liefern für die statistischen Aussagen über das Verhalten der materiellen Teilchen und Lichtquanten. Die Dirac-Maxwellsche Theorie in ihrer bisherigen Form enthält nur die elektromagnetischen Potentiale f_p und das Wellenfeld ψ des Elektrons. Zweifellos muß das Wellenfeld ψ' des Protons hinzugefügt werden. Und zwar werden in den Feldgleichungen ψ, ψ' und f_p Funktionen derselben vier Raum-Zeitkoordinaten sein, man wird vor der Quantisierung nicht etwa verlangen dürfen, daß ψ Funktion eines Weltpunktes $(t, x\,y\,z)$ und ψ' Funktion eines davon unabhängigen Weltpunktes $(t', x'\,y'\,z')$ ist. Es ist naheliegend, zu erwarten, daß von den beiden Komponentenpaaren der Diracschen Größe das eine dem Elektron, das andere dem Proton zugehört. Ferner werden zwei Erhaltungssätze der Elektrizität auftreten müssen, die (nach der Quantisierung) besagen, daß die Anzahl der Elektronen wie der Protonen konstant bleibt. Ihnen wird eine zweifache, zwei willkürliche Funktionen involvierende Eichinvarianz entsprechen müssen.

Wir prüfen zunächst die Sachlage in der speziellen Relativitätstheorie daraufhin, ob und inwieweit bereits die formalen Erfordernisse der Gruppentheorie, noch ganz abgesehen von den mit der Erfahrung in Einklang zu bringenden dynamischen Differentialgleichungen, die Erhöhung der Komponentenzahl ψ von zwei auf vier notwendig machen. Wir werden sehen, daß man mit zwei Komponenten auskommt, wenn die Symmetrie von links und rechts aufgehoben wird.

Zweikomponententheorie.

§ 1. Transformationsgesetz von ψ. Führt man im Raume mit den kartesischen Koordinaten x, y, z homogene projektive Koordinaten x_α ein:

$$x = \frac{x_1}{x_0}, \quad y = \frac{x_2}{x_0}, \quad z = \frac{x_3}{x_0},$$

so lautet die Gleichung der Einheitskugel

$$-x_0^2 + x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 0. \tag{1}$$

Projiziert man sie vom Südpol auf die Äquatorebene $z = 0$, die als Träger der komplexen Variablen

$$x + iy = \zeta = \frac{\psi_2}{\psi_1}$$

betrachtet wird, so gelten die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} x_0 &= \bar{\psi}_1\psi_1 + \bar{\psi}_2\psi_2, & x_1 &= \bar{\psi}_1\psi_2 + \bar{\psi}_2\psi_1, \\ x_2 &= i(-\bar{\psi}_1\psi_2 + \bar{\psi}_2\psi_1), & x_3 &= \bar{\psi}_1\psi_1 - \bar{\psi}_2\psi_2. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

x_α sind Hermitesche Formen von ψ_1, ψ_2. Die Variablen ψ_1, ψ_2 sowie die Koordinaten x_α kommen hier nur ihrem Verhältnis nach in Frage. Eine homogene lineare Transformation von ψ_1, ψ_2 (mit komplexen Koeffizienten) bewirkt eine lineare, reelle Transformation unter den Koordinaten x_α: sie stellt eine Kollineation dar, welche die Einheitskugel in sich überführt und auf der Einheitskugel den Drehsinn ungeändert läßt. Es ist leicht zu zeigen und wohl bekannt, daß man auf diese Weise jede derartige Kollineation einmal und nur einmal erhält.

Vom homogenen Standpunkt zum inhomogenen übergehend, fasse man jetzt x_α als Koordinaten in der vierdimensionalen Welt und (1) als die Gleichung des „Lichtkegels“ auf; und man beschränke sich auf solche lineare Transformationen U von ψ_1, ψ_2, deren Determinante den absoluten Betrag 1 hat. U bewirkt an den x_α eine Lorentztransformation, d. i. eine reelle homogene lineare Transformation, welche die Form

$$-x_0^2 + x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$$

in sich überführt. Doch lehren die Formel für x_0 und unsere Bemerkung über die Erhaltung des Drehungssinnes auf der Kugel ohne weiteres, daß wir unter den Lorentztransformationen nur die ein einziges in sich abgeschlossenes Kontinuum bildenden A bekommen, welche 1. Vergangenheit und Zukunft nicht vertauschen und 2. die Determinante $+1$, nicht -1, besitzen; diese freilich ohne Ausnahme. Durch A ist die lineare Transformation U der ψ nicht eindeutig festgelegt, sondern es bleibt ein willkürlicher konstanter Faktor $e^{i\lambda}$ vom absoluten Betrage 1 zur Disposition. Man kann ihn normalisieren durch die Forderung, daß die Determinante von U gleich 1 sei, aber selbst dann bleibt eine Doppeldeutigkeit zurück. An der Einschränkung 1. möchte man festhalten; es ist eine der hoffnungsvollsten Seiten der ψ-Theorie, daß sie der Wesensverschiedenheit von Vergangenheit und Zukunft Rechnung tragen kann. Die Einschränkung 2. hebt die Gleichberechtigung von links und rechts auf.

Nur diese tatsächlich in der Natur bestehende Symmetrie von rechts und links wird uns zwingen (Teil II), ein zweites Paar von ψ-Komponenten einzuführen.

Die Hermitesche Konjugierte einer Matrix $A = \|a_{ik}\|$ werde mit A^* bezeichnet:

$$a^*_{ik} = \bar{a}_{ki}.$$

S_α sei die Koeffizientenmatrix der Hermiteschen Form der Variablen ψ_1, ψ_2, durch welche in (2) die Koordinate x_α dargestellt wird:

$$x_\alpha = \psi^* S_\alpha \psi; \tag{3}$$

hier bedeutet ψ die Spalte ψ_1, ψ_2. S_0 ist die Einheitsmatrix; es gelten die Gleichungen

$$S_i^2 = 1, \quad S_2 S_3 = i S_1 \tag{4}$$

und die daraus durch zyklische Vertauschung der Indizes 1, 2, 3 hervorgehenden.

Es ist formal etwas bequemer, die reelle Zeitkoordinate x_0 durch die imaginäre ix_0 zu ersetzen. Die Lorentztransformationen erscheinen dann als orthogonale Transformationen der vier Größen

$$x(0) = ix_0, \quad x(\alpha) = x_\alpha \qquad [\alpha = 1, 2, 3].$$

Statt (3) schreibe man

$$x(\alpha) = \psi^* S(\alpha)\, \psi. \tag{5}$$

Das Transformationsgesetz der ψ-Komponenten besteht darin, daß sie unter dem Einfluß einer Transformation A der Weltkoordinaten $x(\alpha)$ sich so umsetzen, daß die Größen (5) die Transformation A erleiden. Eine Größe von dieser Art stellt, wie sich aus dem Spinphänomen ergeben hat, das Wellenfeld eines materiellen Teilchens dar. $x(\alpha)$ sind die Koordinaten in einem „normalen Achsenkreuz“ $\mathfrak{e}(\alpha)$; $\mathfrak{e}(1)$, $\mathfrak{e}(2)$, $\mathfrak{e}(3)$ sind reelle raumartige Vektoren, welche ein kartesisches Linkskoordinatensystem bilden, $\frac{\mathfrak{e}(0)}{i}$ ist ein reeller zeitartiger, in die Zukunft gerichteter Weltvektor. Die Transformation A beschreibt den Übergang von einem solchen normalen Achsenkreuz zu einem anderen gleichberechtigten, der weiterhin kurz als Drehung des Achsenkreuzes bezeichnet werden möge. Wir bekommen dieselben Koeffizienten $c(\alpha\beta)$, ob wir die Transformation A an den Grundvektoren des Achsenkreuzes oder den Koordinaten ausdrücken:

$$\mathfrak{x} = \sum_\alpha x(\alpha)\, \mathfrak{e}(\alpha) = \sum_\alpha x'(\alpha)\, \mathfrak{e}'(\alpha),$$

$$\mathfrak{e}'(\alpha) = \sum_\beta c(\alpha\beta)\, \mathfrak{e}(\beta), \quad x'(\alpha) = \sum_\beta c(\alpha\beta)\, x(\beta);$$

das folgt aus dem orthogonalen Charakter von A.

Für das Folgende ist es nötig, die infinitesimale Transformation

$$d\psi = dE \cdot \psi \tag{6}$$

zu berechnen, welche einer beliebigen infinitesimalen Drehung $d\Omega$:

$$dx(\alpha) = \sum_{\beta} do(\alpha\beta) \cdot x(\beta),$$

entspricht. Die $do(\alpha\beta)$ bilden eine schiefsymmetrische Matrix. Die Transformation (6) ist so normiert gedacht, daß die Spur von dE gleich 0 wird. Die Matrix dE hängt linear homogen von den $do(\alpha\beta)$ ab; wir schreiben daher

$$dE = \tfrac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} do(\alpha\beta) \cdot A(\alpha\beta) = \sum do(\alpha\beta) \cdot A(\alpha\beta).$$

Die letzte Summe soll nur über die Paare

$$(\alpha\beta) = (0\,1), (0\,2), (0\,3); \quad (2\,3), (3\,1), (1\,2)$$

erstreckt werden. $A(\alpha\beta)$ hängt natürlich schiefsymmetrisch von α und β ab. Es darf nicht vergessen werden, daß die Koeffizienten $do(\alpha\beta)$ für die ersten drei Paare $(\alpha\beta)$ rein imaginär, für die letzten drei Paare reell, im übrigen aber willkürlich sind. Man findet

$$A(2\,3) = -\frac{1}{2i} S(1), \quad A(0\,1) = \frac{1}{2i} S(1) \tag{7}$$

und zwei analoge Paare von Gleichungen, die daraus durch zyklische Vertauschung der Indizes 1, 2, 3 entstehen. Zur Bestätigung hat man lediglich auszurechnen, daß die infinitesimalen Transformationen dE

$$d\psi = \frac{1}{2i} S(1)\psi \quad \text{und} \quad d\psi = \frac{1}{2} S(1)\psi$$

die infinitesimalen Drehungen

$$dx(0) = 0, \quad dx(1) = 0, \quad dx(2) = -x(3), \quad dx(3) = x(2)$$

bzw.

$$dx(0) = ix(1), \quad dx(1) = -ix(0), \quad dx(2) = 0, \quad dx(3) = 0$$

hervorbringen.

§ 2. Metrik und Parallelverschiebung. Wir gehen über zur allgemeinen Relativitätstheorie. Die Metrik in einem Weltpunkte P beschreiben wir durch Angabe eines lokalen normalen Achsenkreuzes $\mathfrak{e}(\alpha)$. Nur die Klasse der normalen Achsenkreuze — welche durch die Gruppe der Drehungen A miteinander verbunden sind — ist durch die Metrik bestimmt; durch einen Akt der Willkür wird ein einzelnes Individuum aus dieser Klasse ausgesucht. Die Gesetze

sind demnach invariant gegenüber beliebigen Drehungen der lokalen Achsenkreuze; dabei ist die Drehung des Achsenkreuzes in dem von P verschiedenen Punkt P' unabhängig von der Drehung in P. $\psi_1(P)$, $\psi_2(P)$ seien die Komponenten des Materiepotentials im Punkte P relativ zum daselbst gewählten lokalen Achsenkreuz $\mathfrak{e}(\alpha)$. Ein Vektor $\mathfrak{t}$ in P kann in der Form geschrieben werden

$$\mathfrak{t} = \sum_{\alpha} t(\alpha)\, \mathfrak{e}(\alpha);$$

die Zahlen $t(\alpha)$ sind seine Komponenten im Achsenkreuz.

Zur analytischen Darstellung bedürfen wir ferner eines Koordinatensystems x_p; x_p sind irgend vier stetige Ortsfunktionen in der Welt, deren Werte die verschiedenen Weltpunkte voneinander zu unterscheiden gestatten. Die Gesetze sind demnach invariant gegenüber beliebigen Koordinatentransformationen. $e^p(\alpha)$ mögen die Komponenten von $\mathfrak{e}(\alpha)$ im Koordinatensystem sein. Diese 4.4 Größen $e^p(\alpha)$ beschreiben das Gravitationsfeld. Die kontravarianten Komponenten t^p eines Vektors $\mathfrak{t}$ im Koordinatensystem hängen mit seinen Komponenten $t(\alpha)$ im Achsenkreuz durch die Gleichungen zusammen:

$$t^p = \sum_{\alpha} t(\alpha) \cdot e^p(\alpha).$$

Andererseits berechnen sich die $t(\alpha)$ aus seinen kovarianten Komponenten t_p im Koordinatensystem vermöge

$$t(\alpha) = \sum_{p} t_p \cdot e^p(\alpha).$$

Diese Gleichungen regeln die Verwandlung der Indizes. Die auf das Achsenkreuz bezüglichen griechischen Indizes habe ich als Argumente geschrieben, weil hier zwischen Hoch- und Tiefstellung nicht zu unterscheiden ist. Die Verwandlung im umgekehrten Sinne geschieht mittels der zu $\| e^p(\alpha) \|$ inversen Matrix $\| e_p(\alpha) \|$:

$$\sum_{\alpha} e_p(\alpha)\, e^q(\alpha) = \delta_p^q \quad \text{und} \quad \sum_{p} e_p(\alpha)\, e^p(\beta) = \delta(\alpha, \beta).$$

δ ist 0 oder 1, je nachdem die Indizes übereinstimmen oder nicht. Die Regel über das Fortlassen der Summenzeichen wird fortan sowohl für die lateinischen wie die griechischen Indizes befolgt. ε sei der absolute Betrag der Determinante $|e^p(\alpha)|$. Die Division einer lateinisch benannten Größe durch ε wird, wie üblich, durch die Verwandlung des lateinischen in den entsprechenden deutschen Buchstaben bezeichnet; z. B.

$$e^p(\alpha) = \frac{e^p(\alpha)}{\varepsilon}.$$

Einen Vektor und einen Tensor kann man durch die auf das Koordinatensystem oder durch die auf das Achsenkreuz bezüglichen Komponenten beschreiben. In bezug auf die Größe ψ kann aber nur von Komponenten im Achsenkreuz die Rede sein. Denn das Transformationsgesetz ihrer Komponenten ist durch eine Darstellung der Drehungsgruppe geregelt, welche sich nicht auf die Gruppe aller linearen Transformationen ausdehnen läßt. Daher die Notwendigkeit, in der Theorie der Materie das Gravitationsfeld auf die hier geschilderte Art, statt durch die metrische Grundform

$$\sum_{p,q} g_{pq}\, dx_p\, dx_q,$$

analytisch darzustellen*. Übrigens ist

$$g_{pq} = e_p(\alpha)\, e_q(\alpha).$$

Die Gravitationstheorie muß nun in diese neue analytische Form umgegossen werden. Ich beginne mit den Formeln für die durch die Metrik bestimmte infinitesimale Parallelverschiebung. Der Vektor $\mathfrak{e}(\alpha)$ im Punkte P gehe durch sie in den Vektor $\mathfrak{e}'(\alpha)$ im unendlich benachbarten Punkte P' über. Die $\mathfrak{e}'(\alpha)$ bilden in P' ein normales Achsenkreuz, das aus dem lokalen Achsenkreuz $\mathfrak{e}(\alpha) = \mathfrak{e}(\alpha; P')$ daselbst durch eine infinitesimale Drehung $d\Omega$ hervorgeht:

$$\delta\mathfrak{e}(\beta) = \sum_{\gamma} do(\beta\gamma)\cdot\mathfrak{e}(\gamma), \quad \delta\mathfrak{e}(\beta) = \mathfrak{e}'(\beta) - \mathfrak{e}(\beta; P'). \tag{8}$$

$d\Omega$ hängt linear von der Verschiebung PP' oder ihren Komponenten

$$dx_p = (dx)^p = v^p = e^p(\alpha)\, v(\alpha)$$

ab. Wir schreiben darum

$$d\Omega = \Omega_p (dx)^p, \quad do(\beta\gamma) = o_p(\beta\gamma)(dx)^p = o(\alpha; \beta\gamma)\, v(\alpha). \tag{9}$$

Die Parallelverschiebung des Vektors $\mathfrak{t}$ mit den Komponenten t^p wird, wie man weiß, durch eine Gleichung beschrieben:

$$d\mathfrak{t} = -d\Gamma\cdot\mathfrak{t}, \quad \text{d. i.} \quad dt^p = -d\Gamma^p_r\cdot t^r, \quad d\Gamma^p_r = \Gamma^p_{rq}(dx)^q,$$

in welcher die sowohl von $\mathfrak{t}$ wie von der Verschiebung dx unabhängigen Größen Γ^p_{rq} symmetrisch in r und q sind. Wir haben also

$$\mathfrak{e}'(\beta) - \mathfrak{e}(\beta) = -d\Gamma\cdot\mathfrak{e}(\beta).$$

Daneben gilt die Gleichung (8). Subtraktion der beiden Differenzen auf der linken Seite ergibt das Differential $d\mathfrak{e}(\beta) = \mathfrak{e}(\beta; P') - \mathfrak{e}(\beta; P)$:

$$d\mathfrak{e}^p(\beta) + d\Gamma^p_r e^r(\beta) = -do(\beta\gamma)\cdot e^p(\gamma),$$

$$\frac{\partial e^p(\beta)}{\partial x_q}\cdot e^q(\alpha) + \Gamma^p_{rq} e^r(\beta) e^q(\alpha) = -o(\alpha; \beta\gamma)\, e^p(\gamma).$$

* In formaler Übereinstimmung mit Einsteins neueren Arbeiten über Gravitation und Elektrizität, Sitzungsber. Preuß. Ak. Wissensch. 1928, S. 217, 224; 1929, S. 2. Einstein gebraucht den Buchstaben h statt e.

Man kann hier die o eliminieren und erhält die bekannten Gleichungen zur Bestimmung von Γ, wenn man ausdrückt, daß $o(\alpha;\beta\gamma)$ schiefsymmetrisch ist in bezug auf β und γ. Man eliminiert die Γ und berechnet o, indem man Gebrauch davon macht, daß Γ^p_{rq} symmetrisch in bezug auf r und q oder

$$\Gamma^p(\beta,\alpha) = \Gamma^p_{rq}\, e^r(\beta)\, e^q(\alpha)$$

symmetrisch in α und β ist:

$$\frac{\partial e^p(\alpha)}{\partial x_q}\cdot e^q(\beta) - \frac{\partial e^p(\beta)}{\partial x_q}\cdot e^q(\alpha) = \{o(\alpha;\beta\gamma) - o(\beta;\alpha\gamma)\}\, e^p(\gamma). \quad (10)$$

Die linke Seite besteht aus den Komponenten jenes gegenüber Koordinatentransformation invarianten „Kommutatorprodukts" der beiden Vektorfelder $\mathfrak{e}(\alpha)$, $\mathfrak{e}(\beta)$, welches die entscheidende Rolle in der Lieschen Theorie der infinitesimalen Transformationen spielt; es soll mit $[\mathfrak{e}(\alpha), \mathfrak{e}(\beta)]$ bezeichnet werden. Weil $o(\beta;\alpha\gamma)$ schiefsymmetrisch ist in α und γ, hat man daher

$$[\mathfrak{e}(\alpha), \mathfrak{e}(\beta)]^p = \{o(\alpha;\beta\gamma) + o(\beta;\gamma\alpha)\}\, e^p(\gamma)$$

oder

$$o(\alpha;\beta\gamma) + o(\beta;\gamma\alpha) = [\mathfrak{e}(\alpha), \mathfrak{e}(\beta)]\,(\gamma). \quad (11)$$

Nimmt man in dieser Gleichung die drei zyklischen Vertauschungen von $\alpha\beta\gamma$ vor und addiert die entstehenden Gleichungen mit den Vorzeichen $+\ -\ +$, so erhält man

$$2\,o(\alpha;\beta\gamma) = [\mathfrak{e}(\alpha), \mathfrak{e}(\beta)]\,(\gamma) - [\mathfrak{e}(\beta), \mathfrak{e}(\gamma)]\,(\alpha) + [\mathfrak{e}(\gamma), \mathfrak{e}(\alpha)]\,(\beta).$$

$o(\alpha;\beta\gamma)$ ist also in der Tat eindeutig bestimmt. Der gefundene Ausdruck genügt allen Bedingungen, weil er, wie ohne weiteres ersichtlich, schiefsymmetrisch in β und γ ist.

Für das Folgende benötigen wir insbesondere die Verkürzung

$$o(\varrho,\varrho\,\alpha) = [\mathfrak{e}(\alpha), \mathfrak{e}(\varrho)]\,(\varrho) = \frac{\partial e^p(\alpha)}{\partial x_p} - \frac{\partial e^p(\varrho)}{\partial x_q}\cdot e^q(\alpha)\, e_p(\varrho).$$

Da

$$-\varepsilon\,.\,\delta\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) = \frac{\delta\varepsilon}{\varepsilon} = e_q(\varrho)\,.\,\delta e^q(\varrho)$$

ist, kommt

$$o(\varrho,\varrho\,\alpha) = \varepsilon\cdot\frac{\partial e^p(\alpha)}{\partial x^p}. \quad (12)$$

§ 3. Wirkung der Materie. Mit Hilfe der Parallelverschiebung kann nicht nur die kovariante Ableitung eines Vektor- oder Tensorfeldes, sondern auch diejenige des ψ-Feldes berechnet werden. $\psi_a(P)$, $\psi_a(P')$ $[a = 1, 2]$ seien die Komponenten relativ zu dem lokalen Achsenkreuz $\mathfrak{e}(\alpha)$ in P bzw. P'. Die Differenz $\psi_a(P') - \psi_a(P) = d\,\psi_a$ ist das gewöhn-

liche Differential. Andererseits übertragen wir das Achsenkreuz $\mathfrak{e}(\alpha)$ von P nach P' durch Parallelverschiebung: $\mathfrak{e}'(\alpha)$; ψ'_a seien die Komponenten von ψ in P' in bezug auf das Achsenkreuz $\mathfrak{e}'(\alpha)$ daselbst. ψ_a wie ψ'_a hängen nur von der Wahl des Achsenkreuzes $\mathfrak{e}(\alpha)$ in P ab; sie haben nichts mit dem lokalen Achsenkreuz in P' zu tun. Mit der Drehung des Achsenkreuzes in P transformieren sich die ψ'_a ebenso wie die ψ_a, desgleichen die Differenzen $\delta\psi_a = \psi'_a - \psi_a$. Sie sind die Komponenten des kovarianten Differentials $\delta\psi$ von ψ. $\mathfrak{e}'(\alpha)$ geht aus dem lokalen Achsenkreuz $\mathfrak{e}(\alpha) = \mathfrak{e}(\alpha; P')$ in P' durch die in § 2 bestimmte infinitesimale Drehung $d\Omega$ hervor. Die entsprechende infinitesimale Transformation

$$dE = \tfrac{1}{2} d\,o(\beta\gamma) \cdot A(\beta\gamma)$$

führt $\psi_a(P')$ in ψ'_a über, d. h. $\psi' - \psi(P')$ ist $= dE \cdot \psi$. Addiert man $d\psi = \psi(P') - \psi(P)$, so erhält man

$$\delta\psi = d\psi + dE \cdot \psi. \tag{13}$$

Alles hängt linear von der Verschiebung PP' ab. Es werde

$$\delta\psi = \psi_p (dx)^p = \psi(\alpha)\, v(\alpha), \quad dE = E_p (dx)^p = E(\alpha)\, v(\alpha)$$

geschrieben. Wir finden

$$\psi_p = \left(\frac{\partial}{\partial x_p} + E_p\right)\psi \quad \text{oder} \quad \psi(\alpha) = \left(e^p(\alpha)\,\frac{\partial}{\partial x_p} + E(\alpha)\right)\psi.$$

Darin ist

$$E(\alpha) = \tfrac{1}{2}\, o(\alpha;\ \beta\gamma)\, A(\beta\gamma).$$

Ist ψ' eine Größe von demselben Transformationsgesetz wie ψ, so sind

$$\psi^* S(\alpha)\, \psi'$$

die Komponenten eines Vektors mit Bezug auf das lokale Achsenkreuz. Darum ist

$$v'(\alpha) = \psi^* S(\alpha)\, \delta\psi = \psi^* S(\alpha)\, \psi(\beta) \cdot v(\beta)$$

eine vom Achsenkreuz unabhängige lineare Abbildung $v \to v'$ des Vektorkörpers in P. Ihre Spur

$$\psi^* S(\alpha)\, \psi(\alpha)$$

ist folglich ein Skalar, und die Gleichung

$$i\varepsilon\,\mathfrak{m} = \psi^* S(\alpha)\, \psi(\alpha) \tag{14}$$

definiert eine skalare Dichte $\mathfrak{m}$, deren Integral

$$\int \mathfrak{m}\, dx \quad (dx = dx_0\, dx_1\, dx_2\, dx_3)$$

als Wirkungsgröße Verwendung finden kann.

Um zu einem expliziten Ausdruck von $\mathfrak{m}$ zu kommen, müssen wir

$$S(\alpha)\,E(\alpha) = \tfrac{1}{2}\,S(\alpha)\,A(\beta\gamma)\,.\,o(\alpha;\ \beta\gamma) \tag{15}$$

ausrechnen. Aus (7) und (4) ergibt sich, daß

$$S(\beta)\,A(\beta\alpha) = \tfrac{1}{2}\,S(\alpha) \quad [\alpha \neq \beta, \text{ nicht über } \beta \text{ summieren!}]$$

ist und

$$S(\beta)\,A(\gamma\delta) = \tfrac{1}{2}\,S(\alpha),$$

wenn $\alpha\beta\gamma\delta$ eine gerade Permutation der Indizes 0 1 2 3 ist. Die Glieder der ersten und zweiten Art liefern darum als Beitrag zu (15) die folgenden Multipla von $S(\alpha)$:

$$\frac{1}{2}\,o(\varrho;\ \varrho\alpha) = \frac{1}{2\varepsilon}\,\frac{\partial e^p(\alpha)}{\partial x_p}$$

bzw.

$$o(\beta;\ \gamma\delta) + o(\gamma;\ \delta\beta) + o(\delta;\ \beta\gamma) = \frac{i}{2}\,\varphi(\alpha).$$

Nach (11) ist, wenn $\alpha\beta\gamma\delta$ eine gerade Permutation von 0 1 2 3 ist,

$$i\,\varphi(\alpha) = [\mathfrak{e}(\beta),\ \mathfrak{e}(\gamma)]\,(\delta) + + \text{ (zykl. Permutationen von } \beta\gamma\delta)$$

$$= \sum + \frac{\partial e^p(\beta)}{\partial x_q}\,e^q(\gamma)\,e_p(\delta). \tag{16}$$

Die Summe erstreckt sich alternierend über die sechs Permutationen von $\beta\gamma\delta$ (außerdem natürlich über p und q). Mit diesen Bezeichnungen gilt

$$\mathfrak{m} = \frac{1}{i}\left(\psi^*\,\mathfrak{e}^p(\alpha)\,S(\alpha)\,\frac{\partial\psi}{\partial x_p} + \frac{1}{2}\,\frac{\partial e^p(\alpha)}{\partial x_p}\cdot\psi^*\,S(\alpha)\,\psi\right)$$

$$+ \frac{1}{4\varepsilon}\cdot\varphi(\alpha)\,s(\alpha). \tag{17}$$

Der zweite Teil ist

$$= \frac{1}{4\,i\,\varepsilon}\left|e_p(\alpha),\ e^q(\alpha),\ \frac{\partial e^p(\alpha)}{\partial x_q},\ s(\alpha)\right|$$

(summiert über p und q); jedes Glied ist eine Determinante von vier Zeilen, die man aus der hingeschriebenen Zeile erhält, wenn man der Reihe nach $\alpha = 0, 1, 2, 3$ setzt.

$$s(\alpha) \text{ ist } = \psi^*\,S(\alpha)\,\psi. \tag{18}$$

Nicht das Wirkungsintegral

$$\int \mathfrak{h}\,dx \tag{19}$$

selbst, sondern nur seine Variation ist von Bedeutung für die Naturgesetze. Darum ist es nicht nötig, daß $\mathfrak{h}$ reell ist, sondern es genügt, wenn die Differenz $\bar{\mathfrak{h}} - \mathfrak{h}$ eine Divergenz ist. In diesem Falle sagen wir, $\mathfrak{h}$ sei praktisch reell. Wir müssen prüfen, wie es in dieser Hinsicht

mit $\mathfrak{m}$ bestellt ist. $e^p(\alpha)$ ist reell für $\alpha = 1, 2, 3$, rein imaginär für $\alpha = 0$. Darum ist $e^p(\alpha)\,S(\alpha)$ eine Hermitesche Matrix. Desgleichen ist $\varphi(\alpha)$ reell für $\alpha = 1, 2, 3$, rein imaginär für $\alpha = 0$; also ist auch $\varphi(\alpha)\,S(\alpha)$ hermitesch. Folglich ist

$$\overline{\mathfrak{m}} = -\frac{1}{i}\left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x_p}\,\mathfrak{S}^p\,\psi + \frac{1}{2}\,\frac{\partial e^p(\alpha)}{\partial x_p}\cdot\psi^* S(\alpha)\,\psi\right) + \frac{1}{4\varepsilon}\cdot\varphi(\alpha)\,s(\alpha),$$

$$i(\mathfrak{m} - \overline{\mathfrak{m}}) = \psi^*\,\mathfrak{S}^p\,\frac{\partial \psi}{\partial x_p} + \frac{\partial \psi^*}{\partial x_p}\,\mathfrak{S}^p\,\psi + \frac{\partial e^p(\alpha)}{\partial x_p}\cdot\psi^* S(\alpha)\,\psi$$

$$= \frac{\partial}{\partial x_p}\,(\psi^*\,\mathfrak{S}^p\,\psi) = \frac{\partial \mathfrak{s}^p}{\partial x_p}\,.$$

$\mathfrak{m}$ ist also in der Tat praktisch reell.

Zur speziellen Relativitätstheorie kehren wir zurück, wenn wir

$$e^0(0) = -i, \quad e^1(1) = e^2(2) = e^3(3) = 1,$$

alle übrigen $e^p(\alpha) = 0$ setzen.

§ 4. Energie. (19) sei das Wirkungsintegral für die Materie im weiteren Sinne (Materie + elektrisches Feld), welche durch die ψ und die elektromagnetischen Potentiale f_p beschrieben ist. Die Naturgesetze drücken aus, daß die Variation

$$\delta \int \mathfrak{h}\,dx = 0$$

ist, wenn die ψ und f_p willkürlichen infinitesimalen Variationen unterworfen werden, die außerhalb eines endlichen Weltgebietes verschwinden. Die Variation der ψ gibt die materiellen Gleichungen im engeren Sinne, die Variation der f_p die elektromagnetischen Gleichungen. Auf Grund dieser Naturgesetze wird, wenn man auch die $e^p(\alpha)$, die bisher festgehalten wurden, einer analogen infinitesimalen Variation unterwirft, eine Gleichung bestehen

$$\delta \int \mathfrak{h}\,dx = \int \mathfrak{t}_p(\alpha)\,.\,\delta e^p(\alpha)\,.\,dx, \tag{20}$$

durch welche die Tensordichte $\mathfrak{t}_p(\alpha)$ der Energie zu definieren ist.

Zufolge der Invarianz der Wirkungsgröße muß (20) verschwinden, wenn die Variation $\delta e^p(\alpha)$ dadurch hervorgebracht wird,

1. daß bei festgehaltenem Koordinatensystem x_p das lokale Achsenkreuz $\mathfrak{e}(\alpha)$ eine infinitesimale Drehung erleidet; oder
2. daß bei festgehaltenem Achsenkreuz die Koordinaten x_p einer infinitesimalen Transformation unterworfen werden.

Der erste Vorgang ist beschrieben durch die Gleichungen

$$\delta e^p(\alpha) = o(\alpha\beta)\,.\,e_p(\beta).$$

Hierin bilden die $o(\alpha\beta)$ eine schiefsymmetrische (infinitesimale) Matrix, die willkürlich vom Orte abhängt. Und das Verschwinden von (20) sagt aus, daß

$$t(\beta,\alpha) = t_p(\alpha)\, e^p(\beta)$$

symmetrisch ist in α und β. Die Symmetrie des Energietensors ist so mit der ersten Invarianzeigenschaft äquivalent. Das Symmetriegesetz ist aber nicht identisch erfüllt, sondern eine Folge der materiellen und elektromagnetischen Gesetze. Denn bei festgehaltenem ψ-Feld werden sich ja durch die Drehung des Achsenkreuzes die Komponenten von ψ ändern!

Etwas mühsamer ist die Berechnung der durch den zweiten Prozeß hervorgebrachten Variation $\delta e^p(\alpha)$. Aber die Überlegungen sind aus der Relativitätstheorie in ihrer früheren analytischen Fassung geläufig*. Der Punkt P mit den Koordinaten x_p habe im transformierten Koordinatensystem die Koordinaten

$$x_p' = x_p + \delta x_p, \quad \delta x_p = \xi^p(x).$$

Der Punkt, der im neuen Koordinatensystem dieselben Koordinaten x_p hat wie P im alten, werde mit P' bezeichnet; er hat im alten System die Koordinaten $x_p - \delta x_p$. Der Vektor $\mathfrak{t}$ in P wird im neuen Koordinatensystem die Komponenten

$$\frac{\partial x_p'}{\partial x_q} \cdot t^q = t_p + \frac{\partial \xi^p}{\partial x_q} \cdot t^q$$

besitzen. Insbesondere ist die Änderung, welche die Komponenten $e^p(\alpha)$ des festen Vektors $\mathfrak{e}(\alpha)$ im festgehaltenen Punkt P durch die Koordinatentransformation erleiden,

$$\delta' e^p(\alpha) = \frac{\partial \xi^p}{\partial x_q} \cdot e^q(\alpha).$$

Andererseits ist der Unterschied zwischen dem Vektor $\mathfrak{e}(\alpha)$ in P' und P gegeben durch

$$d e^p(\alpha) = -\frac{\partial e^p(\alpha)}{\partial x_q} \cdot \xi^q.$$

Darum ist die Variation, welche durch die Koordinatentransformation bei festgehaltenen Koordinatenwerten x_p erzeugt wird:

$$\delta e^p(\alpha) = \frac{\partial \xi^p}{\partial x_q} \cdot e^q(\alpha) - \frac{\partial e^p(\alpha)}{\partial x_q} \cdot \xi^q.$$

---

* Vgl. etwa H. Weyl, Raum, Zeit, Materie, 5. Aufl., S. 233 ff. (zitiert als RZM). Berlin 1923.

Hier sind ξ^p willkürliche, außerhalb eines endlichen Weltgebietes verschwindende Funktionen. Setzen wir in (20) ein, so erhalten wir durch eine partielle Integration

$$0 = \int \left\{ \frac{\partial \mathfrak{t}_p^q}{\partial x_q} + \mathfrak{t}_q(\alpha) \frac{\partial e^q(\alpha)}{\partial x_p} \right\} \xi^p \, dx.$$

Der Quasi-Erhaltungssatz von Energie und Impuls ergibt sich demnach hier in der Gestalt

$$\frac{\partial \mathfrak{t}_p^q}{\partial x_q} + \frac{\partial e^q(\alpha)}{\partial x_p} \mathfrak{t}_q(\alpha) = 0. \tag{21}$$

Wegen des zweiten Gliedes ist er nur in der speziellen Relativitätstheorie ein wirklicher Erhaltungssatz. In der allgemeinen wird er erst dazu wenn die Energie des Gravitationsfeldes hinzugefügt wird.

In der speziellen Relativitätstheorie aber liefert Integration nach $d\xi = dx_1 dx_2 dx_3$ über den räumlichen Querschnitt

$$x_0 = t = \text{const} \tag{22}$$

die zeitlich konstanten Komponenten von Impuls (J_1, J_2, J_3) und Energie ($-J_0$):

$$J_p = \int \mathfrak{t}_p^0 \, d\xi.$$

Mit Hilfe der Symmetrie findet man ferner die Divergenzgleichungen

$$\frac{\partial}{\partial x_q}(x_2 \mathfrak{t}_3^q - x_3 \mathfrak{t}_2^q) = 0, \ldots,$$

$$\frac{\partial}{\partial x_q}(x_0 \mathfrak{t}_1^q + x_1 \mathfrak{t}_0^q) = 0, \ldots$$

Die drei Gleichungen der ersten Art zeigen, daß das Impulsmoment (M_1, M_2, M_3) zeitlich konstant ist:

$$M_1 = \int (x_2 \mathfrak{t}_3^0 - x_3 \mathfrak{t}_2^0) \, d\xi, \ldots,$$

die Gleichungen der zweiten Art enthalten den Satz von der Trägheit der Energie.

Wir rechnen die Energiedichte aus für die oben aufgestellte Wirkungsgröße $\mathfrak{m}$ der Materie; wir behandeln die beiden Teile, in die $\mathfrak{m}$ nach (17) zerlegt erscheint, gesondert. Für den ersten Teil kommt nach einer partiellen Integration

$$\int \delta \mathfrak{m} \, . \, dx = \int u_p(\alpha) \, \delta e^p(\alpha) \, . \, dx$$

mit

$$i u_p(\alpha) = \psi^* S(\alpha) \frac{\partial \psi}{\partial x_p} - \frac{1}{2} \frac{\partial (\psi^* S(\alpha) \psi)}{\partial x_p},$$

$$= \frac{1}{2} \left(\psi^* S(\alpha) \frac{\partial \psi}{\partial x_p} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x_p} S(\alpha) \psi \right).$$

Der hieraus entspringende Teil der Energie ist darum

$$t_p(\alpha) = u_p(\alpha) - e_p(\alpha) \cdot u, \quad t_p^q = u_p^q - \delta_p^q u,$$

wo u die Verkürzung $e^p(\alpha)\, u_p(\alpha)$ bedeutet. Diese Formeln sind allgemein auch für nichtkonstante $e^p(\alpha)$ richtig. Im zweiten Teil beschränken wir uns aber der Einfachheit halber auf die spezielle Relativität. Für ihn ist dann

$$\int \delta \mathfrak{m} \cdot d x = \frac{1}{4i} \int \left| e_p(\alpha),\ e^q(\alpha),\ \frac{\partial (\delta\, e^p(\alpha))}{\partial x_q},\ s(\alpha) \right| d x,$$

$$= -\frac{1}{4i} \int \left| \delta\, e^p(\alpha),\ e_p(\alpha),\ e^q(\alpha),\ \frac{\partial s(\alpha)}{\partial x_q} \right| d x,$$

$$t_p(0) = -\frac{1}{4i} \left| e_p(\alpha),\ e^q(\alpha),\ \frac{\partial s(\alpha)}{\partial x_q} \right|_{\alpha = 1,2,3}.$$

t_p^0 entsteht daraus durch Multiplikation mit $-i$; somit $t_0^0 = 0$ und

$$t_1^0 = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial s(3)}{\partial x_2} - \frac{\partial s(2)}{\partial x_3} \right). \tag{23}$$

Wir vereinigen beide Bestandteile, um totale Energie, Impuls und Impulsmoment zu bestimmen. Aus

$$t_0^0 = -\frac{1}{2i} \sum_{p=1}^{3} \left(\psi^* S^p \frac{\partial \psi}{\partial x_p} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x_p} S^p \psi \right)$$

ergibt sich nach einer auf den Subtrahenden ausgeübten partiellen Integration

$$-J_0 = -\int t_0^0\, d\xi = \frac{1}{i} \int \psi^* \cdot \sum_{p=1}^{3} S^p \frac{\partial \psi}{\partial x_p} \cdot d\xi.$$

Dies führt dazu zurück, den Operator

$$\frac{1}{i} \sum_{p=1}^{3} S^p \frac{\partial}{\partial x_p}$$

als Repräsentanten der Energie einer freien Partikel anzusetzen. Ferner wird

$$J_1 = \int t_1^0\, d\xi = \frac{1}{2i} \int \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x_1} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x_1} \psi \right) d\xi$$

$$= \frac{1}{i} \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x_1}\, d\xi.$$

Das Glied (23) liefert zum Integral keinen Beitrag. Der Impuls wird, wie es nach Schrödinger sein muß, durch den Operator

$$\frac{1}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3} \right)$$

dargestellt. Aus dem vollständigen Ausdruck von

$$x_2 t_3^0 - x_3 t_2^0$$

erhält man schließlich durch geeignete partielle Integrationen

$$M_1 = \int \left\{ \frac{1}{i} \psi^* \left(x_2 \frac{\partial \psi}{\partial x_3} - x_3 \frac{\partial \psi}{\partial x_2} \right) + \frac{1}{2} s(1) \right\} d\xi.$$

Im Einklang mit bekannten Formeln ist also M_1 repräsentiert durch den Operator

$$\frac{1}{i} \left(x_2 \frac{\partial}{\partial x_3} - x_3 \frac{\partial}{\partial x_2} \right) + \frac{1}{2} S(1).$$

Nachdem man den Spin von Anbeginn in die Theorie hineingesteckt hat, muß er natürlich hier wieder zum Vorschein kommen; es ist aber doch recht überraschend und instruktiv, wie das zustande kommt. Die grundlegenden Ansätze der Quantentheorie haben hiernach einen weniger prinzipiellen Charakter, als man wohl ursprünglich angenommen hatte. Sie sind an die spezielle Wirkungsgröße $\mathfrak{m}$ gebunden. Andererseits bestätigt dieser Zusammenhang die Unersetzbarkeit von $\mathfrak{m}$ in seiner Rolle als Wirkung der Materie. Nur die allgemeine Relativitätstheorie, die durch ihre freie Veränderlichkeit der $e^p(\alpha)$ zu einer willkürfreien Definition der Energie führt, erlaubt uns, in der geschilderten Weise den Zirkel der Quantentheorie zu schließen.

§ 5. Gravitation. Wir nehmen die Transkription von Einsteins klassischer Gravitationstheorie wieder auf und bestimmen zunächst den Riemannschen Krümmungstensor*. Von dem Punkte P führen die Linienelemente d und δ nach P_d und P_δ. Das Linienelement δ wird irgendwie nach P_d, d nach P_δ so überführt, daß sie sich in einer gemeinsamen, P gegenüberliegenden Ecke P^* eines infinitesimalen „Parallelogramms" treffen. Das Achsenkreuz $\mathfrak{e}(\alpha)$ in P wird einmal auf dem Wege PP_dP^*, ein andermal auf dem Wege $PP_\delta P^*$ nach P^* parallel übertragen. Die beiden normalen Achsenkreuze, die man so in P^* erhält, gehen durch eine infinitesimale Drehung

$$P_{pq}(dx)^p(\delta x)^q = \tfrac{1}{2} P_{pq}(\Delta x)^{pq}$$

auseinander hervor, wo

$$(\Delta x)^{pq} = (dx)^p(\delta x)^q - (\delta x)^p(dx)^q$$

die Komponenten des von dx und δx aufgespannten Flächenelements sind und P_{pq} schiefsymmetrisch ist in bezug auf p und q. P_{pq} ist eine schiefsymmetrische Matrix $\| r_{pq}(\alpha\beta) \|$; das ist der Riemannsche Krümmungstensor.

* Vgl. RZM, S. 119 f.

Die Drehung, welche das auf dem ersten Wege nach P^* parallel verschobene Achsenkreuz $\mathfrak{e}^*(\alpha)$ aus dem lokalen Achsenkreuz $\mathfrak{e}(\alpha)$ in P^* erzeugt, ist in einer leicht verständlichen Bezeichnung

$$(1 + d\,\Omega)\,(1 + \delta\,\Omega\,(P_d)).$$

Die Differenz dieses Ausdrucks und desjenigen, der daraus durch Vertauschung von d und δ hervorgeht, ist

$$= \{d\,(\delta\,\Omega) - \delta\,(d\,\Omega)\} + (d\,\Omega\,.\,\delta\,\Omega - \delta\,\Omega\,.\,d\,\Omega).$$

$$d\,\Omega \text{ ist } = \Omega_p\,(d\,x)^p,$$

$$\delta\,(d\,\Omega) = \frac{\partial\,\Omega_p}{\partial\,x_q}\,\delta\,x_q\,d\,x_p + \Omega_p\,\delta\,d\,x_p.$$

Weil das Parallelogramm sich schließt, ist $\delta\,d\,x_p = d\,\delta\,x_p$; darum schließlich

$$P_{p\,q} = \left(\frac{\partial\,\Omega_q}{\partial\,x_p} - \frac{\partial\,\Omega_p}{\partial\,x_q}\right) + (\Omega_p\,\Omega_q - \Omega_q\,\Omega_p).$$

Zur skalaren Krümmung

$$r = e^p\,(\alpha)\,e^q\,(\beta)\,r_{p\,q}\,(\alpha\,\beta)$$

liefert der erste, differentiierte Bestandteil den Beitrag

$$\left(e^q\,(\alpha)\,e^p\,(\beta) - e^q\,(\beta)\,e^p\,(\alpha)\right)\frac{\partial\,o_p\,(\alpha\,\beta)}{\partial\,x_q}.$$

In $\mathfrak{r} = \frac{r}{\varepsilon}$ liefert er, unter Vernachlässigung einer vollständigen Divergenz, die beiden Glieder

$$-\,2\,o\,(\beta,\,\alpha\,\beta)\,\frac{\partial\,e^q\,(\alpha)}{\partial\,x_q}$$

und

$$\frac{1}{\varepsilon}\,o_p\,(\alpha\,\beta)\left\{\frac{\partial\,e^p\,(\alpha)}{\partial\,x_q}\,e^q\,(\beta) - \frac{\partial\,e^p\,(\beta)}{\partial\,x_q}\,e^q\,(\alpha)\right\}.$$

Das erste ist nach (12)

$$= -\,2\,o\,(\beta;\,\varrho\,\beta)\,o\,(\alpha;\,\alpha\,\varrho),$$

das zweite nach (10)

$$= 2\,o\,(\alpha;\,\beta\,\gamma)\,.\,o\,(\gamma;\,\alpha\,\beta).$$

Das Resultat ist der folgende Ausdruck für die Wirkungsdichte $\mathfrak{g}$ der Gravitation

$$\varepsilon\,\mathfrak{g} = o\,(\alpha;\,\beta\,\gamma)\,.\,o\,(\gamma;\,\alpha\,\beta) + o\,(\alpha;\,\alpha\,\gamma)\,.\,o\,(\beta;\,\beta\,\gamma). \qquad (24)$$

Das Integral $\int \mathfrak{g}\,d\,x$ ist nicht wirklich, aber praktisch invariant, $\mathfrak{g}$ unterscheidet sich von der skalaren Dichte $\mathfrak{r}$ um eine Divergenz.

Variation der $e^p\,(\alpha)$ in dem totalen Wirkungsintegral

$$\int (\mathfrak{g} + \varkappa\,\mathfrak{h})\,d\,x$$

liefert die Gravitationsgleichungen ($\varkappa$ ist eine numerische Konstante).

Die Gravitationsenergie $\mathfrak{v}_p^q$ erhält man aus $\mathfrak{g}$, wenn man im Koordinatenraum eine infinitesimale Verschiebung vornimmt*:

$$x_p' = x_p + \xi^p, \quad \xi^p = \text{const.}$$

Die dadurch hervorgebrachte Variation

$$\delta\, \boldsymbol{e}\,(\alpha) \text{ ist } = -\frac{\partial\, \boldsymbol{e}\,(\alpha)}{\partial\, x_p} \cdot \xi^p.$$

$\mathfrak{g}$ ist eine Funktion von $e^p(\alpha)$ und den Ableitungen $e_q^p(\alpha) = \dfrac{\partial\, e^p(\alpha)}{\partial\, x_q}$; das totale Differential sei mit

$$\delta\, \mathfrak{g} = \mathfrak{g}_p(\alpha)\, \delta\, e^p(\alpha) + \mathfrak{g}_p^q(\alpha)\, \delta\, e_q^p(\alpha)$$

bezeichnet. Für die durch die infinitesimale Translation im Koordinatenraum hervorgerufene Änderung muß

$$\int \delta\, \mathfrak{g} \cdot d\, x + \int \frac{\partial\, \mathfrak{g}}{\partial\, x_p}\, \xi^p \cdot d\, x = 0 \tag{25}$$

gelten; das Integral erstreckt sich über ein beliebiges Stück der Welt.

$$\int \delta\, \mathfrak{g} \cdot d\, x = \int \left(\mathfrak{g}_p(\alpha) - \frac{\partial\, \mathfrak{g}_p^q(\alpha)}{\partial\, x_q}\right) \delta\, e^p(\alpha) \cdot d\, x + \int \frac{\partial\, \left(\mathfrak{g}_p^q(\alpha)\, \delta\, e^p(\alpha)\right)}{\partial\, x_q}\, d\, x.$$

Nach den Gravitationsgleichungen ist die Klammer im ersten Integral $= -\varkappa\, \mathfrak{t}_p(\alpha)$, das Integral selbst

$$= -\varkappa \int \mathfrak{t}_q(\alpha)\, \frac{\partial\, e^q(\alpha)}{\partial\, x_p} \cdot \xi^p\, d\, x.$$

Man führe

$$\mathfrak{v}_p^q = \delta_p^q\, \mathfrak{g} - \frac{\partial\, e^r(\alpha)}{\partial\, x_p} \cdot \mathfrak{g}_r^q(\alpha)$$

ein. Gleichung (25) besagt, daß das über ein beliebiges Weltstück erstreckte Integral von

$$\left(\mathfrak{v}_p^q - \varkappa\, \mathfrak{t}_q(\alpha)\, \frac{\partial\, e^q(\alpha)}{\partial\, x_p}\right) \xi^p$$

Null ist. Der Integrand muß darum überall verschwinden. Da die ξ^p beliebige Konstanten sind, sind die Faktoren von ξ^p einzeln Null. So verwandelt sich (21) in die reine Divergenzgleichung

$$\frac{\partial\, \left(\mathfrak{v}_p^q + \varkappa\, \mathfrak{t}_p^q\right)}{\partial\, x_q} = 0,$$

und $\mathfrak{v}_p^q/\varkappa$ erweist sich als Gravitationsenergie.

Um daneben einen wirklichen differentiellen Erhaltungssatz des Impulsmoments in der allgemeinen Relativitätstheorie formulieren zu

* Vgl. RZM, S. 272 f.

können, muß man die Koordinaten so spezialisieren, daß die kongrediente Drehung aller Achsenkreuze als eine orthogonale Transformation der Koordinaten erscheint. Dies ist sicher möglich, doch gehe ich hier darauf nicht näher ein.

§ 6. Elektrisches Feld. Wir kommen jetzt zu dem kritischen Teil der Theorie. Meiner Meinung nach liegt der Ursprung und die Notwendigkeit des elektromagnetischen Feldes in folgendem begründet. Die Komponenten ψ_1, ψ_2 sind in Wahrheit nicht eindeutig durch das Achsenkreuz bestimmt, sondern nur insoweit, daß sie noch mit einem beliebigen „Eichfaktor" $e^{i\lambda}$ vom absoluten Betrag 1 multipliziert werden können. Nur bis auf einen solchen Faktor ist die Transformation bestimmt, welche die ψ unter dem Einfluß einer Drehung des Achsenkreuzes erleiden. In der speziellen Relativitätstheorie muß man diesen Eichfaktor als eine Konstante ansehen, weil wir hier ein einziges, nicht an einen Punkt gebundes Achsenkreuz haben. Anders in der allgemeinen Relativitätstheorie: jeder Punkt hat sein eigenes Achsenkreuz und darum auch seinen eigenen willkürlichen Eichfaktor; dadurch, daß man die starre Bindung der Achsenkreuze in verschiedenen Punkten aufhebt, wird der Eichfaktor notwendig zu einer willkürlichen Ortsfunktion. Dann ist aber auch die infinitesimale lineare Transformation dE der ψ, welche der infinitesimalen Drehung $d\Omega$ entspricht, nicht vollständig festgelegt, sondern dE kann um ein beliebiges rein imaginäres Multiplum $i \cdot df$ der Einheitsmatrix vermehrt werden. Zur eindeutigen Festlegung des kovarianten Differentials $\delta\psi$ von ψ hat man also außer der Metrik in der Umgebung des Punktes P ein solches df für jedes von P ausgehende Linienelement $\overrightarrow{PP'} = (dx)$ nötig. Damit $\delta\psi$ nach wie vor linear von dx abhängt, muß

$$df = f_p (dx)^p$$

eine Linearform in den Komponenten des Linienelements sein. Ersetzt man ψ durch $e^{i\lambda} \cdot \psi$, so muß man zugleich, wie aus der Formel für das kovariante Differential hervorgeht, df ersetzen durch $df - d\lambda$.

Dies hat zur Folge, daß zur Wirkungsdichte m das Glied

$$\frac{1}{\varepsilon} f(\alpha)\, s(\alpha) = \frac{1}{\varepsilon} f(\alpha) \cdot \psi^* S(\alpha)\, \psi = f_p \cdot \psi^* \mathfrak{S}^p \psi \qquad (26)$$

zu addieren ist. $\mathfrak{m}$ bedeutet fortan die so ergänzte Wirkungsgröße. Es herrscht notwendig Eichinvarianz in dem Sinne, daß die Wirkungsgröße ungeändert bleibt, wenn

$$\psi \text{ durch } e^{i\lambda} \cdot \psi, \quad f_p \text{ durch } f_p - \frac{\partial \lambda}{\partial x_p}$$

ersetzt wird, unter λ eine willkürliche Ortsfunktion verstanden. Genau in der durch (26) beschriebenen Weise wirkt nach der Erfahrung das elektromagnetische Potential auf die Materie. Wir sind daher berechtigt, die hier eingeführten Größen f_p mit den Komponenten jenes Potentials zu identifizieren. Der Beweis ist vollkommen, wenn wir zeigen, daß auch umgekehrt das f_p-Feld nach denselben Gesetzen von der Materie beeinflußt wird, welche nach der Erfahrung für das elektromagnetische Potentialfeld gelten.

$$f_{pq} = \frac{\partial f_q}{\partial x_p} - \frac{\partial f_p}{\partial x_q}$$

ist ein eichinvarianter schiefsymmetrischer Tensor und

$$\mathfrak{l} = \frac{1}{4} f_{pq} \mathfrak{f}^{pq} \tag{27}$$

die für die Maxwellsche Theorie charakteristische skalare Dichte. Der Ansatz

$$\mathfrak{h} = \mathfrak{m} + a\,\mathfrak{l} \tag{28}$$

(a eine numerische Konstante) liefert durch Variation der f_p die Maxwellschen Gleichungen mit

$$-\mathfrak{s}^p = -\psi^* \mathfrak{S}^p \psi \tag{29}$$

als der Dichte des elektrischen Viererstroms.

Die Eichinvarianz steht in engem Zusammenhang mit dem Erhaltungssatz für die Elektrizität. Weil $\mathfrak{h}$ eichinvariant ist, muß $\delta \int \mathfrak{h}\, dx$ identisch verschwinden, wenn bei festgehaltenen $e^p(\alpha)$ die ψ und f_p gemäß

$$\delta \psi = i\lambda . \psi, \quad \delta f_p = -\frac{\partial \lambda}{\partial x_p}$$

variiert werden; λ ist eine willkürliche Ortsfunktion. Dies liefert eine identisch erfüllte Relation zwischen den materiellen und den elektromagnetischen Gleichungen. Wissen wir, daß die materiellen Gleichungen (im engeren Sinne) gelten, so folgt also daraus

$$\delta \int \mathfrak{h}\, dx = 0,$$

wenn nur die f_p gemäß der Gleichung $\delta f_p = -\partial\lambda/\partial x_p$ variiert werden. Andererseits folgt aus den elektromagnetischen Gleichungen dasselbe für die infinitesimale Variation $\delta\psi = i\lambda . \psi$ der ψ allein. Wenn $\mathfrak{h} = \mathfrak{m} + a\,\mathfrak{l}$, erhält man beide Male

$$\int \delta \mathfrak{h} . dx = \pm \int \psi^* \mathfrak{S}^p \psi \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial x_p} dx = \mp \int \lambda \frac{\partial \mathfrak{s}^p}{\partial x_p} dx.$$

Eine analoge Sachlage fanden wir vor beim Erhaltungssatz von Energieimpuls und Impulsmoment. Sie verknüpften die materiellen Gleichungen

im weiteren Sinne mit den Gravitationsgleichungen und korrespondierten der Invarianz gegenüber Koordinatentransformationen bzw. gegenüber willkürlichen unabhängigen Drehungen der lokalen Achsenkreuze in den verschiedenen Weltpunkten.

Aus
$$\frac{\partial \mathfrak{s}^p}{\partial x_p} = 0 \tag{30}$$
ergibt sich, daß der Fluß der Vektordichte $\mathfrak{s}^p$ durch einen dreidimensionalen Querschnitt der Welt, insbesondere durch einen Querschnitt (22)
$$l = \int \mathfrak{s}^0 \, d\xi \tag{31}$$
von der Lage des Querschnitts bzw. von t unabhängig ist. Nicht nur dieses Integral, sondern auch das einzelne Integralelement hat eine invariante Bedeutung; immerhin hängt das Vorzeichen davon ab, welcher Richtungssinn als eine positive Überquerung des dreidimensionalen Schnitts gerechnet wird. Um $\mathfrak{s}^0 d\xi$ als räumliche Wahrscheinlichkeitsdichte ansprechen zu können, muß die Hermitesche Form
$$e^0(\alpha) \cdot \psi^* S(\alpha) \psi \tag{32}$$
von ψ_1, ψ_2 definit sein. Man findet leicht, daß dies dann der Fall ist, wenn (22) wirklich ein räumlicher Querschnitt in P ist, wenn die in ihm liegenden, von P ausgehenden Linienelemente raumartig sind. Damit (32) das positive Vorzeichen bekommt, müssen die Querschnitte $x_0 = \text{const}$, nach wachsendem x_0 geordnet, in der durch den Vektor $\mathfrak{e}(0)/i$ angezeigten Richtung der Zukunft aufeinanderfolgen. Unter diesen sich hier naturgemäß ergebenden Einschränkungen des Koordinatensystems ist auch das Vorzeichen des Flusses festgelegt, und die Invariante (31) werde in der üblichen Weise durch die Bedingung
$$l \equiv \int \mathfrak{s}^0 \, d\xi = 1 \tag{33}$$
normiert. Die $\mathfrak{m}$ und $\mathfrak{l}$ miteinander kombinierende Konstante a ist dann eine reine Zahl $= ch/e^2$ (reziproke Feinstrukturkonstante).

Wir behandeln ψ_1, ψ_2; f_p; $e^p(\alpha)$ als die unabhängig voneinander zu variierenden Größen. Die aus $\mathfrak{m}$ entspringende Energiedichte t_p^q muß wegen des Ergänzungsgliedes (26) um
$$f_p \mathfrak{s}^q - \delta_p^q (f_r \mathfrak{s}^r)$$
vermehrt werden. Das führt dazu, in der speziellen Relativitätstheorie der Energie den Operator
$$H = \sum_{p=1}^{3} S^p \left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial x_p} + f_p \right)$$
zuzuordnen, da
$$\int \psi^* \cdot H \psi \cdot d\xi$$

ihr Wert ist. Die materiellen Gleichungen lauten dann freilich

$$\left(\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial x_0}+f_0\right)\psi+H\psi=0 \quad \text{und nicht} \quad \frac{1}{i}\frac{\partial\psi}{\partial x_0}+H\psi=0,$$

wie es bisher in der Quantenmechanik angenommen wurde. Natürlich tritt zu der materiellen Energie die elektromagnetische hinzu, für welche die klassischen Ausdrücke Maxwells ihre Gültigkeit behalten.

Was die physikalischen Dimensionen betrifft, so ist es bei allgemeiner Relativität natürlich, die Koordinaten x_p als reine Zahlen anzusetzen. Die auftretenden Größen sind nicht nur invariant gegenüber Maßstabsänderung, sondern gegenüber beliebigen Transformationen der x_p. Werden alle $\boldsymbol{e}(\alpha)$ durch Multiplikation mit einer Konstante b in $b\,.\,\boldsymbol{e}(\alpha)$ verwandelt, so muß, wenn die Normierung (33) aufrechterhalten wird, gleichzeitig ψ durch $b^{3/2}\,.\,\psi$ ersetzt werden. $\mathfrak{m}$ und $\mathfrak{l}$ werden dadurch nicht verändert, sind also reine Zahlen. Dagegen nimmt $\mathfrak{g}$ den Faktor $1/b^2$ an, so daß $\varkappa$ das Quadrat einer Länge d ist. $\varkappa$ ist nicht identisch mit der Einsteinschen Gravitationskonstante, sondern entsteht aus ihr durch Multiplikation mit $2\hbar/c$. d liegt weit unter der atomaren Größenordnung, es ist $\sim 10^{-32}$ cm. So wird auch hier die Gravitation nur für die astronomischen Probleme von Bedeutung sein.

Sehen wir vom Gravitationsglied ab, so enthalten die Feldgleichungen keine dimensionierte Atomkonstante. Für eine Wirkungsgröße wie das Glied in der Diracschen Theorie, das die Masse als Faktor trägt*, ist in der Zweikomponententheorie kein Platz. Aber man weiß, wie auf Grund der Erhaltungssätze die Masse eingeführt werden kann. Man nehme an, daß in der „leeren Umwelt" des Teilchens, außerhalb eines gewissen Weltkanals, dessen Querschnitte $x_0 = \text{const}$ von endlicher Ausdehnung sind, die $\mathfrak{t}_p^q$ verschwinden und die $e^p(\alpha)$ die konstanten Werte der speziellen Relativität annehmen. Dann sind

$$J_p=\int\left(\mathfrak{t}_p^0+\frac{1}{\varkappa}\mathfrak{v}_p^0\right)d\xi$$

die Komponenten eines von der Willkür des Koordinatensystems und der lokalen Achsenkreuze nicht beeinflußten, zeitlich konstanten Vierervektors in der Umwelt. Das normale Koordinatensystem daselbst kann genauer festgelegt werden durch die Bedingung, daß der Impuls (J_1, J_2, J_3) verschwindet; dann ist $-J_0$ die invariante und zugleich konstante Masse des Teilchens. Es werde nun verlangt, daß diese Masse einen ein für allemal vorgegebenen Wert m hat.

* Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 610.

Neben der hier besprochenen Theorie des elektromagnetischen Feldes, die ich für die richtige halte, weil sie so natürlich aus der Willkürlichkeit des Eichfaktors in ψ entspringt und darum die erfahrungsgemäß bestehende Eichinvarianz in Zusammenhang mit dem Erhaltungssatz für die Elektrizität verstehen läßt, bietet sich noch eine andere dar, welche die Elektrizität mit der Gravitation verknüpft. Das Glied (26) hat die gleiche Form wie der zweite Teil von $\mathfrak{m}$, Formel (17); $\varphi(\alpha)$ spielt in diesem die gleiche Rolle wie $f(\alpha)$ in jenem. Man mag daher erwarten, daß Materie und Gravitation, ψ und $e^p(\alpha)$, für sich schon ausreichen, die elektromagnetischen Erscheinungen zu erklären, indem man die Größen $\varphi(\alpha)$ als die elektromagnetischen Potentiale anspricht. Jene Größen hängen so von den $e^p(\alpha)$ und ihren ersten Ableitungen ab, daß Invarianz stattfindet gegenüber beliebigen Koordinatentransformationen. Was aber die Drehungen der Achsenkreuze anlangt, so transformieren sich die $\varphi(\alpha)$ nur dann wie die Komponenten eines festen Vektors im Achsenkreuz, wenn die Achsenkreuze in allen Punkten derselben Drehung unterworfen werden, Ignoriert man das Materiefeld und achtet nur auf den Zusammenhang von Elektrizität und Gravitation, so kommt man also auf eine Theorie der Elektrizität genau von der gleichen Art, wie sie Einstein neuerdings versucht hat. Immerhin wäre hier der Fernparallelismus nur vorgetäuscht.

Ich habe mich überzeugt, daß man durch diesen vielleicht zunächst verlockenden Ansatz nicht zu den Maxwellschen Gleichungen gelangt. Ferner bliebe die Eichinvarianz ganz rätselhaft; das elektromagnetische Potential selbst und nicht bloß die Feldstärke hätte physikalische Bedeutung. Darum glaube ich, daß diese Idee auf einen Holzweg führt, daß wir vielmehr dem Fingerzeig zu trauen haben, den uns die Eichinvarianz gab: die Elektrizität ein Begleitphänomen des materiellen Wellenfeldes und nicht der Gravitation.

Palmer Physical Laboratory, Princeton University, 19. April 1929.

Zur Frage nach der Geschwindigkeit der Molekülbildung aus freien Atomen.

Von **V. Kondratjew** und **A. Leipunsky** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1929.)

Auf Grund der Intensitätsmessungen im kontinuierlichen Spektrum, das bei der Reaktion $Br' + Br \rightarrow Br_2 + h\nu$ emittiert wird, ist die Wahrscheinlichkeit der Molekülbildung bei einem Zusammenstoß zwischen Br' und Br ermittelt worden. Unabhängig davon läßt sich diese Größe auch aus den bekannten Absorptionskoeffizienten berechnen. Die Größenordnung dieser Wahrscheinlichkeit ergibt sich zu 10^{-8} bis 10^{-10}. Dieses Ergebnis besagt, daß die Molekülbildung nach dem angegebenen Schema ein äußerst langsamer Vorgang ist.

Man ist gewöhnt, den atomaren Zustand als besonders chemisch aktiven Zustand zu betrachten. Insofern von einer Reaktion zwischen Atomen und Molekülen die Rede ist, entspricht diese Anschauung allem Anschein nach der Wirklichkeit. So haben Beutler und Polanyi* gezeigt, daß die Reaktionen vom Typus $Na + Cl_2$, $Na + HgCl_2$ usw. bei jedem Zusammenstoß zwischen reagierenden Teilchen vor sich gehen. Wie aber aus den Untersuchungen derselben Autoren hervorgeht, reagieren zwei atomare Gebilde außerordentlich langsam miteinander. So sind nach Beutler und Polanyi im Falle einer Na + Cl-Reaktion mehr als 1000 Zusammenstöße erforderlich, bevor ein NaCl-Molekül entsteht.

Nach der insbesondere von Franck vertretenen Ansicht fordert das Zustandekommen einer Reaktion zwischen zwei Atomen in einem Elementarakt, wenn also keine anderen Teilchen anwesend sind (Dreierstoß, katalytische Wirkung), die Anregung eines der Atome. Darin liegt zweifellos der Grund, warum die meisten Reaktionen zwischen freien Atomen nicht bei jedem Zusammenstoß erfolgen. Damit kann die lange Lebensdauer des aktiven Wasser- und Stickstoffs im Zusammenhang stehen. Der oben angeführte Grund ist aber nicht der einzige. Die Erfahrung lehrt, daß sogar in den Fällen, wo keine Anregung der reagierenden Atome notwendig ist (z. B. in der Reaktion Na + Cl), die Reaktion sehr langsam verläuft. Auch in diesen Fällen führt nur ein äußerst kleiner Bruchteil aller Zusammenstöße zur Reaktion. Auf Grund dieser Tatsache muß man erwarten, daß auch die Reaktionen, die eine Aktivierung (Anregung) eines der Atome brauchen, nicht bei jedem Zusammenstoß zwischen einem angeregten und einem normalen Atome so verlaufen, daß

* ZS. f. Phys. **47**, 379, 1928.

hier auch nur ein kleiner Bruchteil der Zusammenstöße im Sinne der Reaktion effektiv ist. Es liegt die Vermutung nahe, jede Reaktion zwischen freien Atomen als von zwei Faktoren bedingt zu betrachten: 1. von der Anzahl der Zusammenstöße von angeregten und normalen Atomen (in den Fällen, wo die Anregung notwendig ist) und 2. von einer a priori-Wahrscheinlichkeit, die für jede Reaktion spezifisch ist.

Die Tatsache, daß die in einem Elementarakt (ohne Dreierstoß) erfolgenden Reaktionen von der Lichtemission begleitet werden sollen, gibt uns die Möglichkeit, auf experimentellem Wege diese a priori-Wahrscheinlichkeit zu bestimmen. Berechnet man einerseits die Zahl der Zusammenstöße, die die reagierenden Atome miteinander erleiden, und bestimmt man andererseits die Anzahl der infolge der Reaktion emittierten Lichtquanten, so erhält man die uns eben interessierende Wahrscheinlichkeit der Molekülbildung als Quotient von diesen beiden Zahlen. Die Lichtemission bei der Molekülbildung aus freien Atomen findet tatsächlich statt. Diese Erscheinung ist früher von den Verfassern* an den Halogenen Cl_2, Br_2 und J_2 untersucht worden.

Die Wahrscheinlichkeit der Molekülbildung aus Atomen bei einem Zusammenstoß läßt sich auch auf einem anderen Wege ermitteln. Die Absorption der Wellenlängen, welche bei der Molekülbildung in Emission auftreten, führt naturgemäß zur Dissoziation des Moleküls in entsprechende Atome. Nimmt man an, daß bei einem Gleichgewicht zwischen Molekülen und absolut schwarzer Strahlung die einzelnen Elementarprozesse sich durch die entsprechenden in der Gegenrichtung verlaufenden Prozesse genau kompensieren (das Prinzip des vollkommenen Gleichgewichts), so kann man aus der Wahrscheinlichkeit der Lichtabsorption, welche zur Dissoziation des Moleküls führt, die Wahrscheinlichkeit der Molekülbildung berechnen. Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, die Größenordnung dieser Wahrscheinlichkeit sowohl auf Grund der Untersuchungen der Lichtemission, welche bei der direkten Molekülbildung aus freien Atomen auftritt (Br_2), als auch aus den bekannten Absorptionskoeffizienten zu ermitteln.

In einer schon zitierten Arbeit, welche sich auf die Untersuchungen des Temperaturleuchtens in den überhitzten Dämpfen von Cl_2, Br_2 und J_2 bezieht, haben die Verfasser gezeigt, daß die Quelle dieses Leuchtens, wenigstens desjenigen Teiles, welcher ein kontinuierliches Spektrum aufweist, in der chemischen Energie zu suchen ist. welche bei der Rekom-

* V. Kondratjew und A. Leipunsky, ZS. f. Phys. **50**, 366, 1928.

bination von Atomen frei wird. Dieses Leuchten wurde bei der Erhitzung des sich in einem evakuierten Quarzröhrchen befindenden Halogendampfes bis auf etwa 1000° C beobachtet. Die Möglichkeit, das Leuchten des Dampfes bei diesen Bedingungen zu beobachten, ist dadurch gegeben, daß die Intensität des vom erhitzten Quarz emittierten Lichtes wegen der Durchlässigkeit des Quarzes weit unter der Intensität des absolut schwarzen Körpers liegt. Der Dampf, welcher in dem untersuchten Gebiet des Spektrums eine starke Absorption besitzt, nähert sich dagegen nach seinem Emissionsvermögen dem absolut schwarzen Körper und leuchtet deshalb beträchtlich stärker als Quarz. Dies wird durch die in der Fig. 1 angegebenen Intensitätskurven illustriert, wo die punktierte Kurve die Energieverteilung im Spektrum des absolut schwarzen Körpers, die fein gezogene Kurve die im Spektrum des Quarzes und die dick gezogene die im Spektrum des leuchtenden Dampfes repräsentiert. Das gestrichelte Gebiet stellt die Gesamtenergie dar, welche bei den Bedingungen unseres Experiments ausgestrahlt wird.

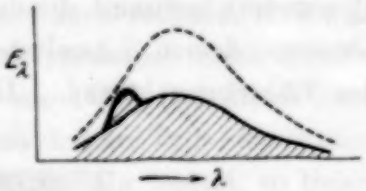


Fig. 1.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Methodik der Untersuchung des Temperaturleuchtens der Halogene in der Weise vereinfacht, daß anstatt eines elektrischen Ofens, welcher von uns früher zwecks Erhitzung des Dampfes benutzt war, ein einfaches Gasgebläse angewandt wurde. Das Leuchtgasspektrum besteht aus einer kleinen Anzahl von schwachen Banden (hauptsächlich C_2-Banden), die unsere Messungen gar nicht störten. Das von dem Quarzröhrchen emittierte Licht wurde auf den Spalt eines Glasspektrographen (Fuess) mit einer Linse fokussiert. In der Fig. 2 oben ist eine Aufnahme des Jodspektrums angeführt. Zum Vergleich ist darunter eine zweite Aufnahme angegeben, welche das Absorptionsspektrum des Joddampfes repräsentiert. Mit dem Pfeil ist die Lage der Konvergenzstelle angedeutet.

Wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, stellt das Spektrum des Temperaturleuchtens ein Negativ des Absorptionsspektrums dar. Im besonderen entspricht dem Gebiet der kontinuierlichen Absorption, die mit der Photodissoziation des J_2-Moleküls nach dem Schema $J_2 + h\nu \rightarrow J' + J$ im Zusammenhang steht, eine kontinuierliche Emission (entsprechend dem Prozeß $J + J' \rightarrow J_2 + h\nu$, der die Umkehrung des oben angeführten Prozesses darstellt).

Zur Ermittlung der Gesamtenergie, welche dem kontinuierlichen Teile des temperaturleuchtenden Spektrums entspricht, wurde die von

diesem Leuchten herrührende Schwärzung der photographischen Platte mit den Schwärzungen verglichen, welche von demselben Gebiet des Spektrums des sich auf verschiedenen Temperaturen befindenden absolut schwarzen Körpers hervorgerufen sind. Als Strahlungsquelle, welche dem absolut schwarzen Körper am nächsten steht, wurde von uns ein besonderer Ofen konstruiert, der mit einer kleinen kreisförmigen Öffnung versehen war. Die Temperatur des Ofens wurde mit Hilfe eines optischen Pyrometers bestimmt, die des leuchtenden Dampfes mit Hilfe eines Thermoelements, dessen Schmelzstelle sich an verschiedenen Punkten im Inneren des Röhrchens befand. Die Messungen haben gezeigt, daß das ganze

Fig. 2.

leuchtende Volumen praktisch dieselbe Temperatur hatte. Vergleicht man die Schwärzungen der photographischen Platten und bestimmt man die Temperatur des absolut schwarzen Körpers T, welcher im Gebiet von Wellenlängen $\lambda \leqq \lambda_c$ (λ_c entspricht der Konvergenzstelle) dieselbe Schwärzung wie die von dem Temperaturleuchten des Dampfes herrührende Schwärzung entspricht, so kann man die gesamte bei der Bildung der Moleküle aus Atomen frei werdende Energie berechnen, gemäß der Formel

$$E_\lambda = \frac{\sigma c_2^4}{3!} \int_0^{\lambda_c} \frac{1}{\lambda^5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}} d\lambda, \qquad (1)$$

welche die Strahlungsenergie im Spektrum des absolut schwarzen Körpers für die Temperatur T und in dem Gebiet $\lambda < \lambda_c$ angibt. Hier bedeutet σ die Stefan-Boltzmannsche Konstante, und c_2 hat den Zahlenwert 14350, wenn λ in μ-Einheiten gegeben ist. Hat man die Größe E_{λ_c}, so kann man daraus die ungefähre Anzahl der in einer bestimmten Zeit ausgestrahlten Quanten berechnen, das heißt, die Anzahl der Elementarprozesse $X' + X \rightarrow X_2 + h\nu$ (X bedeutet ein Halogenatom).

In Wirklichkeit ist die Anzahl der ausgestrahlten Quanten größer als die eben von uns ermittelte, weil das Licht in der Leuchtzone zum Teil absorbiert wird. Die Berechnung der Absorption im Falle von Brom zeigt, daß in unserem Falle etwa 95 % der ganzen Lichtmenge infolge der Absorption verlorengeht.

Um die Wahrscheinlichkeit der Molekülbildung zu ermitteln, muß man noch die Zahl der Zusammenstöße zwischen normalen und angeregten Atomen in der Leuchtzone wissen.

Diese Wahrscheinlichkeit ist von uns im Falle von Brom bestimmt worden. Brom haben wir gewählt, weil es schon bei Zimmertemperatur einen zur Untersuchung gut passenden Dampfdruck besitzt und folglich keine Erhitzung braucht, was für die genaue Dampfdruckbestimmung von Bedeutung ist. Um die Zahl der Zusammenstöße zu berechnen, muß man zunächst die dem Temperaturgleichgewicht entsprechende Zahl der Br-Atome wissen. Da Brom bei der Temperatur von 16° C (bei dieser Temperatur befand sich das flüssige Brom in dem kalten Teile des Untersuchungsröhrchens) einen Dampfdruck von 200 mm Hg besitzt, so liefert die durch die Formel

$$K_p = \frac{x^2}{1 - x^2} P \tag{2}$$

bestimmte Gleichgewichtskonstante für die Temperatur $T = 1500$ abs. (die gemessene Temperatur der Leuchtzone) folgenden Wert für den Dissoziationsgrad $x = 0{,}2554$. Daraus ergibt sich die Zahl der Bromatome zu $= 0{,}5 \cdot 10^{18}$ im Kubikzentimeter.

Die Zahl der angeregten Br-Atome (n_1) erhalten wir aus der Formel

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{s_1}{s_2} e^{-\frac{A}{RT}}, \tag{3}$$

wo s_1 und s_2 die entsprechenden statistischen Gewichte der beiden (angeregten und normalen) Br-Atomzustände bedeuten und A die Anregungsenergie des Bromatoms (10400 cal). Daraus berechnet sich die Zahl n_1 zu $5 \cdot 10^{15}$ im Kubikzentimeter. Berechnen wir jetzt die Zahl der Zusammenstöße in der Sekunde, gemäß der Formel

$$Z = 4\sigma^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} n_1 n_2 v, \tag{4}$$

wo σ der gaskinetische Wirkungsquerschnitt des Br-Atoms ist (wir setzen σ^2 gleich 10^{-15}), M das Atomgewicht vom Brom und v das Volumen der Leuchtzone ($v = 2{,}25$ ccm), so erhalten wir die Zahl $1{,}6 \cdot 10^{24}$. Das kontinuierliche Spektrum des Temperaturleuchtens des Broms erstreckt sich von λ 5107 Å (λ_c) bis $\sim \lambda$ 4300 Å. Der $h\nu$-Wert für die der Mitte des Spektrums entsprechende Wellenlänge λ 4700 Å berechnet sich dann zu $4{,}18 \cdot 10^{-12}$ erg. Multipliziert man diese Zahl mit $\frac{1}{2} \cdot 1{,}6 \cdot 10^{24}$ und berücksichtigt man die Absorption (etwa 95 %) in der Leuchtzone, so

bekommt man den Maximalwert der in der Richtung des Spektrographen ausgestrahlten Energie zu

$$1{,}65 \cdot 10^{11} \text{ erg.}$$

Den wirklichen Energiewert erhalten wir, indem wir diese Zahl mit einem Faktor (γ) multiplizieren, der die Wahrscheinlichkeit der Molekülbildung bei einem Zusammenstoß zwischen einem normalen und einem angeregten Atom bedeutet, also

$$\gamma \cdot 1{,}65 \cdot 10^{11} \text{ erg.}$$

Berechnen wir jetzt dieselbe Größe aus der Schwärzung der Platte. Da in dem betreffenden Spektralbereich das Temperaturleuchten ($T = 1500$ abs.) eine Schwärzung gibt, die der des sich auf einer Temperatur von 1310^0 abs. befindenden absolut schwarzen Körpers hervorgerufenen Schwärzung gleich ist, so muß man in die Formel (1) $T = 1310$ setzen. Multiplizieren wir den Ausdruck (1) mit S (die Öffnungsoberfläche des absolut schwarzen Körpers) — dieser Wert beträgt 0,41 cm^2 — und setzen wir für die Stefan-Boltzmannsche Konstante den Wert $5{,}76 \cdot 10^{-5}$ ein, so erhalten wir die wirklich ausgestrahlte Energie 63 erg. Vergleicht man diesen Wert mit dem aus der Zahl der Zusammenstöße berechneten, so bekommt man für die Größenordnung des Wahrscheinlichkeitsfaktors γ den Wert

$$4 \cdot 10^{-10}.$$

Wie schon gesagt, die Größe γ läßt sich auch aus der Lichtabsorption berechnen. Stellen wir uns einen abgeschlossenen Raum vor, der sich auf einer Temperatur T befindet und mit dampfförmigem Brom gefüllt ist. In diesem Raume finden verschiedene Vorgänge statt. Wenn der Raum groß genug ist, so daß die Wirkung der festen Oberflächen zu vernachlässigen ist, und wenn die Temperatur nicht zu hoch ist, so sind die Hauptvorgänge folgende:

$$1.\ \mathrm{Br_2} + h\nu \rightleftarrows \mathrm{Br} + \mathrm{Br'},$$
$$2.\ \mathrm{Br_2} + \mathrm{Br_2} \rightleftarrows \mathrm{Br} + \mathrm{Br} + \mathrm{Br_2}.$$

Auf Grund des Prinzips des vollkommenen Gleichgewichts können wir behaupten, daß jeder dieser Vorgänge von dem entsprechenden in der Gegenrichtung verlaufenden Vorgang kompensiert wird. Daraus folgt, daß die Zahl der Moleküle, die durch die Absorption der absolut schwarzen Strahlung dissoziiert werden, der Zahl der sich bei der Rekombination von Br mit Br' bildenden gleich ist. Dasselbe gilt auch für den Vorgang 2. Das dem Vorgang 1. entsprechende Gleichgewicht (dieser Vor-

gang ist von besonderem Interesse für uns) wird durch folgende Gleichung gegeben:

$$\beta \int_{\nu_c}^{\infty} \frac{\varrho_\nu \, d\nu}{h\nu} \cdot n_{Br_2} = \gamma \, 4\sigma^2 \sqrt{\frac{\pi R}{M}} \, n_1 n_2 \sqrt{T}. \tag{5}$$

Hier bedeutet β die Wahrscheinlichkeit der Lichtabsorption (im Bereich der kontinuierlichen Absorption), ϱ_ν die Energiedichte der absolut schwarzen Strahlung und n_{Br_2} die Anzahl der Brommoleküle im Kubikzentimeter. Wir wollen zeigen, daß β und γ von derselben Größenordnung sind. Setzen wir statt ϱ_ν den Ausdruck $\frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ ein, so ergibt die Integration

$$\int_{\nu_c}^{\infty} \frac{\varrho_\nu \, d\nu}{h\nu} \simeq 8\pi \frac{\nu_c^3}{hc^3} \, kT \, e^{-\frac{h\nu_c}{kT}}. \tag{6}$$

Das Massenwirkungsgesetz liefert nun

$$n_{Br_2} = \frac{n^2 kT}{K_p \cdot 10^6}, \tag{7}$$

wobei die Gleichgewichtskonstante K_p angenähert durch die Formel

$$\lg K_p = -\frac{D}{RT} + 1{,}75 \lg T \tag{8}$$

gegeben ist (D ist die Dissoziationsenergie des Broms). Da weiter die Zahl der angeregten Br-Atome (n_1) gleich

$$n_2 \frac{s_1}{s_2} e^{-\frac{A}{RT}} \simeq n \frac{1}{2} e^{-\frac{A}{RT}}$$

ist, so ergibt sich die Zahl der Brommoleküle zu

$$n_{Br_2} = \frac{2k}{10^6} \frac{1}{T^{0{,}75}} e^{\frac{A+D}{RT}} n_1 n_2. \tag{9}$$

Setzen wir jetzt (6) und (9) in (5) ein, so bekommen wir

$$\beta \cdot \frac{16\pi}{10^6} \frac{k^2}{hc} \frac{\nu_c^2}{c^2} T^{0{,}25} e^{-\frac{h\nu_c}{kT}} e^{\frac{A+D}{RT}} n_1 n_2 = \gamma \, 4\sigma^2 \sqrt{\frac{\pi R}{M}} \, T^{0{,}5} \, n_1 n_2.$$

Berücksichtigt man, daß $A + D = N h \nu_c$ ist, so verschwindet der Exponentialfaktor aus der Gleichung. Da unsere Gleichung einen angenäherten Charakter hat, so können wir weiter den übriggebliebenen Faktor $T^{1/4}$, der nur schwache Abhängigkeit von der Temperatur gibt,

auch weglassen. Dadurch erhalten wir, wenn wir noch statt $\frac{v_c^2}{c^2}$ den Ausdruck $\frac{1}{\lambda_c^2}$ setzen, die Gleichung

$$\beta \frac{16\pi}{10^6} \frac{k^2}{hc} \frac{1}{\lambda_c^2} = \gamma 4\sigma^2 \sqrt{\frac{\pi R}{M}}. \tag{10}$$

Mit

$$\lambda_c = 5{,}107 \cdot 10^{-5}, \quad \sigma^2 = 10^{-15} \quad \text{und} \quad M = 80$$

erhalten wir daraus

$$\frac{\beta}{\gamma} = 4. \tag{11}$$

Wir sehen also, daß die Größen β und γ tatsächlich von derselben Größenordnung sind. Dieses Resultat können wir benutzen, um die Größenordnung der Wahrscheinlichkeit der Molekülbildung aus den Atomen (γ) auf Grund des bekannten Absorptionskoeffizienten zu berechnen (und vice versa). Somit erhalten wir einen zweiten Wert für die Größe γ.

Der Zusammenhang der von uns früher eingeführten Absorptionswahrscheinlichkeit β mit dem Absorptionskoeffizienten α (α geht in die Formel $J = J_0 e^{-\alpha x}$ ein) wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\beta \frac{J}{c} n_{Br_2} dx = \alpha J dx, \tag{12}$$

wo J die Lichtintensität bedeutet. Dies ergibt

$$\beta = \frac{\alpha}{n_{Br_2}} c. \tag{13}$$

Ersetzt man die Größe α durch $\frac{4\pi\chi}{\lambda}$, wo χ der Absorptionsexponent ist, und benutzt man die Messungen von Ribaud*, so erhält man für die Wellenlänge λ 4700 Å $\frac{\chi}{n_{Br_2}} = 1{,}48 \cdot 10^{-24}$ und somit

$$\beta = 10^{-8}**.$$

Daraus erhalten wir für die Größenordnung der Wahrscheinlichkeit der Molekülbildung γ den Wert 10^{-8} (früher wurde γ zu $4 \cdot 10^{-10}$ ermittelt)***.

---

* Ann. de phys. **12**, 107, 1919.

** Die Größe β hat die Bedeutung des effektiven Wirkungsquerschnitts der Lichtquanten gegen Moleküle und kann durch $\pi\sigma^2$ ersetzt werden. Dies ergibt für σ die Zahl $\frac{1}{\sqrt{\pi}} 10^{-4}$ cm, die der Größenordnung nach mit der Wellenlänge $0{,}47 \cdot 10^{-4}$ cm identisch ist — in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ornstein und Burger. ZS. f. Phys. **20**, 345, 1923.

*** Auf Grund der Messungen von Vogt und Koenigsberger (ZS. f. Phys. **13**, 292, 1923) ergibt sich der β-Wert für J_2 (λ 4700 Å) zu $3 \cdot 10^{-9}$.

Dieses Resultat zeigt nun, daß die Molekülbildung aus freien Atomen in einem Elementarakt ein sehr langsamer Vorgang ist. In dieser Hinsicht ist unser Befund in scheinbarem Widerspruch mit den Ergebnissen von Bodenstein und Lütkemeyer*.

Diese Autoren sind auf Grund ihrer Untersuchungen über die Kinetik der Bromwasserstoffbildung zu dem Schluß gekommen, daß ungefähr 2% der Zusammenstöße zwischen Br-Atomen zur Br_2-Bildung führt, d. h. daß die Reaktion $Br + Br = Br_2$ sehr rasch verläuft. Da wir unsere Untersuchungen nur auf Leuchtprozesse beschränkt haben, so ist vielleicht die Erklärung des Widerspruchs in der Verschiedenheit der Reaktionsmechanismen zu suchen. Man kann wohl denken, daß die Reaktion der Br_2-Bildung aus Atomen nach einem anderen Mechanismus als der, den wir angenommen haben, viel schneller verläuft. Die bisher vorliegenden Experimente lassen aber über diesen Mechanismus keine Aussagen zu.

Anmerkung bei der Korrektur. Jost und Jung haben kürzlich (ZS. f. phys. Chem. (B) 3, 83, 1929) gezeigt, daß die Br_2-Bildung aus zwei Br-Atomen unter den Bedingungen des Bodenstein-Lütkemeyerschen Experiments praktisch nur durch Dreierstöße vor sich geht. Somit fällt der oben erwähnte Widerspruch weg. Auf Grund chemischer Tatsachen kommen diese Autoren weiter zu dem Schluß, daß die Rekombination von normalen und angeregten Br-Atomen unter Lichtemission ein sehr langsamer Vorgang ist, der in der Kinetik der HBr-Bildung keine bedeutende Rolle spielt.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

* ZS. f. phys. Chem. 114, 208, 1923.

Über die Wirkung der plastischen Deformation auf den inneren Photoeffekt in Steinsalzkristallen.

Von **M. Podaschewsky** in Odessa.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1929.)

Es wurde festgestellt, daß die plastische Deformation in dem durch Röntgenstrahlen gefärbten Steinsalz einen merklichen Einfluß auf den primären Photostrom bewirkt: nämlich vom Beginn der Belastung fällt der Photostrom anfangs sehr schnell, dann langsamer, indem er asymptotisch einem konstanten Werte zustrebt. Bei Vergrößerung der Belastung fällt der Photostrom anfangs schnell, dann langsamer, indem er einem neueren, kleineren Grenzwert zustrebt. Die durch plastische Deformation verminderte lichtelektrische Empfindlichkeit kann bei wiederholter Belichtung durch Röntgenstrahlen wiederhergestellt werden.

§ 1. Einleitung. Wenn man die sehr weitgehenden Veränderungen in der Struktur, die zweifellos die plastische Deformation des Steinsalzes begleiten, in Betracht zieht, so ist zu erwarten, daß diese Veränderungen nicht ohne Einfluß auf den Zustand der „Zentren" des inneren Photoeffekts seien, die unter der Wirkung der Röntgenstrahlen im Steinsalz entstehen. Andererseits, wenn dieser Einfluß wirklich entsteht, hat man zu hoffen, daß eine systematische Untersuchung desselben zu einigen Schlüssen über den Mechanismus der plastischen Deformation selbst, sowie auch über die Natur der Zentren des Photoeffekts führt.

Da in der Literatur, wie es scheint, Angaben über diese Frage fehlen, hat der Verfasser auf Veranlassung von Prof. E. A. Kirillow eine systematische Untersuchung des inneren Photoeffekts in plastisch deformierten natürlichen Steinsalzkristallen unternommen *.

§ 2. Versuchsanordnung. Die Messungen des photoelektrischen Stromes wurden elektrometrisch nach dem Schema der Kapazitätsladung mit Hilfe des Saitenelektrometers von Edelmann-Lutz ausgeführt. Die Empfindlichkeit des Elektrometers betrug 10 bis 100 Skalenteile/Volt. Die Kapazität des Meßsystems (bestehend aus Leitungsdrähten zusammen mit Elektrometer, Präparaten u. a.) war 32 cm. Als Stromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie (bis 400 Volt).

Bei der Messung des Photostromes wurden die Schalter der Anordnung vermittelst eines automatischen Kommutators geschlossen, welcher durch ein Pendel mit einer elektromagnetischen Ablaßvorrichtung in Wirkung gesetzt wurde. Vor dem Beginn der Messung wurden beide

* Vorläufige Mitteilung siehe Naturwissensch. **16**, 653, 1928.

Elektroden des Kristalls geerdet, dann wurde eine Elektrode von der Erde abgeschaltet und mit einem Pol der Batterie verbunden, deren zweiter Pol zur Erde abgeleitet war. Gleich darauf wurde die zweite Elektrode, die mit dem Elektrometer verbunden war, isoliert und gleichzeitig der Beleuchtungsapparat in Gang gesetzt. Nach der Ablesung wurden die beiden Elektroden wieder bis zur nächsten Messung geerdet. Die Belichtungsdauer des Präparats während der Messung des Photostromes betrug 0,3 bis 1 Sekunde. Als Belichtungsquelle diente eine Nitra-Lampe. Die Konstanz der Lichtstärke wurde kontrolliert.

Zur gleichmäßigen Belichtung des Präparats und zur Regulierung der Belichtungsintensität wurden Mattglasscheiben verwendet, welche sich in einem Abstand von ungefähr 10 cm von dem Präparate befanden. Es wurde der primäre Photostrom gemessen. Die „Erregung" wurde nach der Methode von Gudden und Pohl durch infrarote Belichtung zerstört (Ebonitfilter von 0,25 mm Dicke).

Der zu untersuchende Kristall wurde in einem der Deformationsform entsprechenden Halter innerhalb einer metallischen Kammer, die zur Erde abgeleitet war, befestigt; die Kammer war mit einem Beleuchtungsfenster, das mit einer dünnen Glasplatte bedeckt war, und mit Öffnungen für den Angriff der deformierenden Kräfte versehen. Sämtliche Öffnungen waren verkittet. Unter diesen Bedingungen schützte ein Stückchen in die Kammer eingeführten Na oder P_2O_5 den Kristall in genügender Weise vor Feuchtigkeit. Unmittelbar vor dem Fensterchen wurde ein elektromagnetischer Verschluß angebracht, welcher durch dieselbe Vorrichtung in Bewegung gesetzt wurde wie der automatische Schlüssel.

§ 3. Die Präparate wurden aus einem wasserklaren großen Steinsalzblocke aus Bachmut durch Abspaltung von Plättchen und Stäbchen der erforderlichen Größe hergestellt. An den Plättchen wurden Elektroden in Gestalt von angeklebten metallischen, mit Glasplatten abgeschlossenen und glyceringefüllten Kammern befestigt, oder sie wurden an entsprechenden Stellen mit einer erstarrten Mischung von Gelatine und Glycerin bedeckt, in welchen die den Strom zuleitenden Drähte angebracht wurden. Vor den oberflächlichen Strömen schützte ein Ring aus Graphit oder Glyceringelatine. Die Präparate wurden mit Röntgenlicht etwa 10 Minuten (200 kV, 4 mA, 20 cm Abstand) bestrahlt*.

* Herrn Dr. L. B. Gustawson, Verwalter des Röntgenkabinetts des Roten Kreuzes, danke ich für die große Bereitwilligkeit, mit der er mich mehrfach Bestrahlungen ausführen ließ.

§ 4. Ausführung der Messungen. Nachdem das Präparat in die Kammer gebracht worden war, wurde der Apparat noch einige Zeit stehengelassen, um die Feuchtigkeit zu entfernen und konstante Verhältnisse in dem Kristall zu erzielen. Im richtigen Augenblick wurde durch Senken der Arretierung der Kristall einer deformierenden Kraft unterworfen, worauf die Ablesung des Dunkel- und Photostromes geschah. In den meisten Fällen wurde nach jeder Messung des Photostromes das Präparat einer Belichtung von infraroten Strahlen innerhalb einiger Minuten ausgesetzt. Jede Messung des Photostromes wurde von einer Messung des dunklen Stromes begleitet, dessen Größe in Betracht gezogen wurde.

§ 5. Deformationen. Als bequemste Deformation zur Untersuchung in unseren Verhältnissen ergab sich die eines einseitigen Druckes in Verbindung mit einer Biegung, da bei dieser Versuchsanordnung eine weitgehende plastische Deformation ohne Bruch erhalten werden kann. Des weiteren wurde auch die Deformation eines einseitigen Druckes eines breiten Plättchens zwischen zwei Zylindern von nicht großem Durchmesser untersucht, weiter Verschiebung und Biegung bei freien Enden.

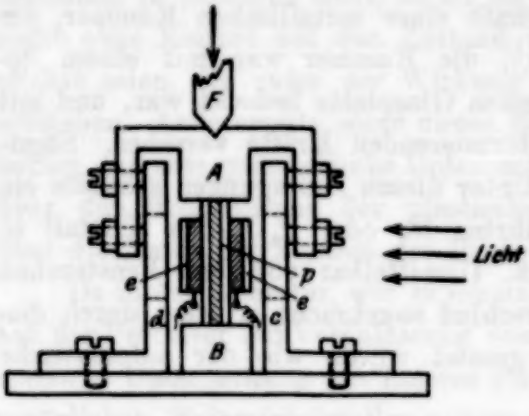


Fig. 1.
B Basis des Apparates. *A* Platte, welche sich in vertikaler Richtung längs der Plättchen *c* und *d* bewegt, die mit Öffnungen zur Belichtung des Präparates versehen sind. Präparat, *E E* Elektroden. Die deformierende Kraft wirkt auf den Stab *F*.

Die erste Art der Deformation wurde mit einer in Fig. 1 dargestellten Vorrichtung ausgeführt. Der Kristall befand sich zwischen zwei zueinander parallelen Plättchen; die obere Platte konnte sich vertikal von oben nach unten parallel zur Grundplatte bewegen. Die deformierende Kraft wurde an dem Plättchen *A* angelegt. Dem Präparat wurde durch Bearbeitung unter Wasser eine Form gegeben, welche eine Konzentration der Kraft an der Stelle der Elektroden hervorrufen sollte.

Bei der Deformation des einseitigen Druckes (Dimension ungefähr $12.12.3\,mm^3$) wurde das Kristallplättchen mit seiner breiten Seite zwischen den Grundflächen zweier Zylinder, deren Achsen übereinstimmten, zusammengepreßt. An einem der Zylinder wurde die deformierende Kraft angelegt. Der Durchmesser der Zylinder war 5 mm.

Die Verschiebung wurde durch eine Vorrichtung, welche in Fig. 2 wiedergegeben ist, vermittelt*. Das Präparat von rechtwinkliger Form (Größe ungefähr 15.10.2,5 mm³) wurde mit einer seiner Ecken dicht an den Vorsprung der Apparatbasis angepreßt. Auf die obere Kante des Präparats wurde ebenfalls ein Plättchen, welches mit Stützvorsprung versehen war, gelegt, und auf dieses die verschiebende Kraft in der Richtung F angewendet. Die Hilfslast P wirkte dem Drehmoment, welchem der Kristall unterlag, entgegen.

Bei der Biegungsdeformation eines Steinsalzstäbchens (Dimension ungefähr 20.2,5.2 mm³) stützte sie sich mit ihren Enden auf die Seiten

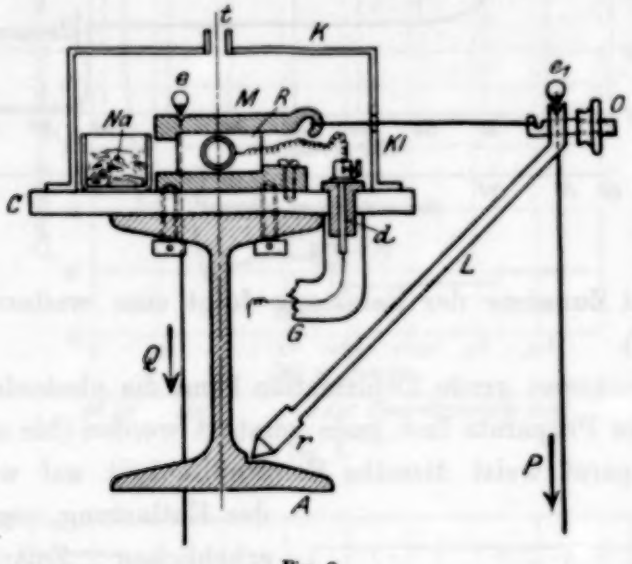


Fig. 2.

A eine in die Wand eingemauerte eiserne Stange. *C* die Basis des Apparates mit angeschliffener metallischer Glocke *D*. *T* Öffnung für das Thermometer. Na trocknende Substanz. *Q* Präparat. *Kl* Elektrode. *d* Bernsteinisolator. *G* ekranierende Röhre. *L* Stange mit einem prismatischen gabelförmigen Ende, welches sich um den Punkt *r* bewegt. Die verschiebende Kraft, welche auf den Draht in Richtung *p* dem Präparate vermittelst der Platte *M* übertragen wird. Die Last *Q* vernichtet das Drehmoment, welchem das Präparat unter der Wirkung der Kraft *P* unterliegt.

zweier dreiseitigen Prismen, welche einander parallel angeordnet wurden. Die deformierende Kraft wurde in der Mitte einer Stange mittels eines Stabes angebracht, der mit einer Marke zur annähernden Messung der Biegung versehen war. Die Verschiebung der Marke wurde vermittelst eines Meßmikroskops mit zwölffacher Vergrößerung auf 0,01 mm genau verfolgt.

§ 6. Versuchsergebnisse. Bei der Deformation durch einseitigen Druck wurde eine sehr schnelle Senkung der Kurve des Photostromes nach dem Belastungsmoment festgestellt, welche bald einen Grenzwert

* W. D. Kusnezow, The Journal of applied physics **2**, 185, 1925, Nr. 3/4.

erreichte, wobei ein weiteres Fallen des Photostromes nicht zu beobachten war, wahrscheinlich infolge des hier schnell eintretenden Verfestigungs-

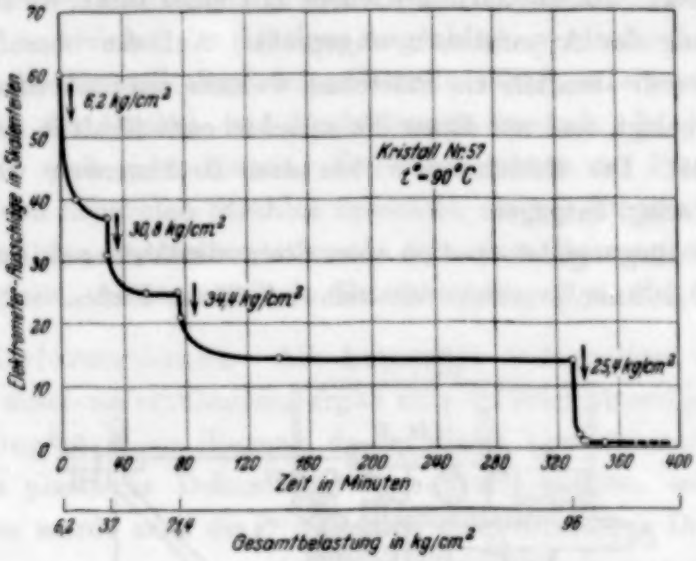


Fig. 3.

prozesses. Bei Zunahme der Belastung folgt eine weitere Senkung der Kurve (Fig. 3).

Durch genügend große Deformation kann die photoelektrische Empfindlichkeit des Präparats fast ganz zerstört werden (bis auf 0,5%). Das entlastete Präparat weist dieselbe Empfindlichkeit auf wie im Moment der Entlastung, sogar nach einem erheblichen Zeitraum (einige Wochen).

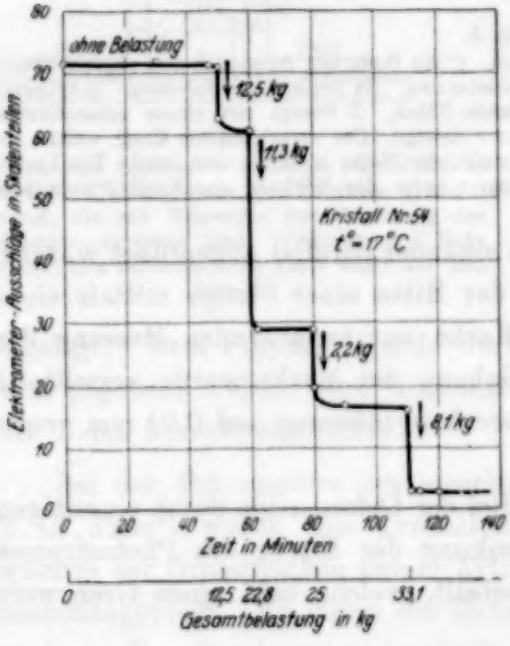


Fig. 4.

Ein gleichartiger Verlauf der Kurve ist auch bei kombiniertem Druck und Biegung zu beobachten (Fig. 4). In einigen Fällen jedoch ist ein anderer Verlauf der Kurve des Photostromes beobachtet worden (Fig. 5). Hier zeigt die Stromkurve nach dem Fallen infolge der Belastung das Bestreben, wieder anzusteigen. Eine weitere Belastung verursacht eine weitere Senkung des Photostromes, nach welchem die Kurve wieder steigt. In einem Falle wurde bei Biegung

durch eine Belastung nahe der Festigkeitsgrenze eine zeitweilige Umkehrung der Richtung des Photostromes beobachtet, wobei der Photostrom nach einigen Sekunden bis auf 0 fiel und sodann wieder erschien, aber in gewöhnlicher Richtung. Es läßt sich denken, daß diese Erscheinungen, welche jedenfalls eines näheren Studiums bedürfen, mit den

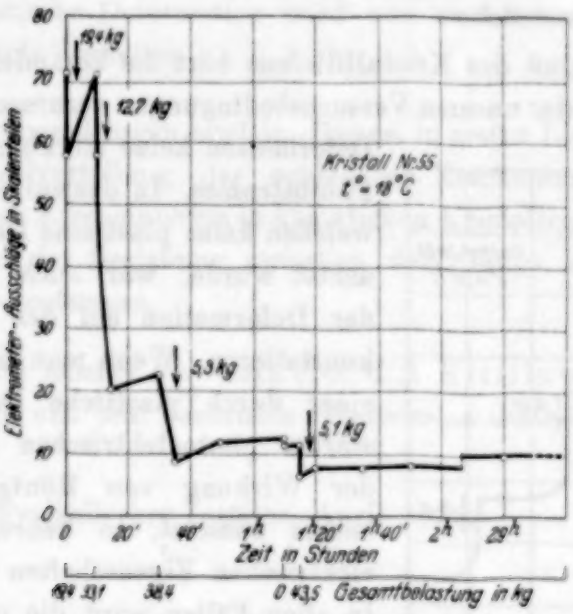


Fig. 5.

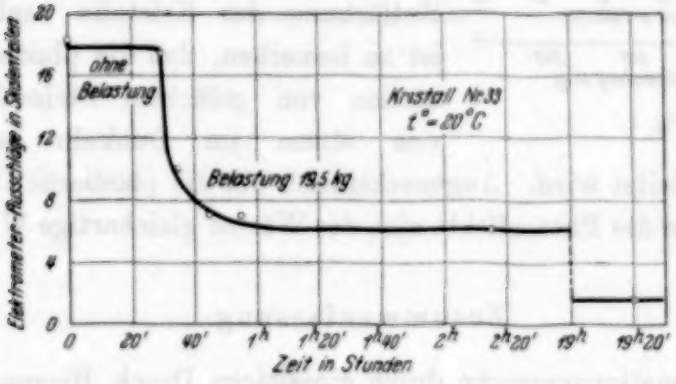


Fig. 6.

Volumladungen, welche in den ersten Momenten der plastischen Deformation entstehen, verknüpft sind.

Die Verschiebungsversuche ergaben, daß das Anlegen der Belastung anfangs ein sehr schnelles Fallen des Photostromes bewirkt, das sich aber dann verzögert, und der Photostrom strebt asymptotisch einer Grenze zu (Fig. 6). Bei Vergrößerung der Belastung wiederholt sich die Erscheinung.

Die Biegungsdeformation stellt sich am einfachsten dar und wurde genauer untersucht; außerdem ist es hier sehr leicht, den Gang der Deformation auf einfachem Wege zu kontrollieren. Was das Wesen der Erscheinnngen betrifft, so sind dieselben Grundzüge wie in den vorigen Fällen zu bemerken (Fig. 7). Es ist festgestellte Tatsache, daß sogar geringe Deformationen* erhebliche Änderungen der Größe (40 %) des Photostromes verursachen.

Nach Abschluß des Kristallfließens hört die Veränderung des Photostromes auf. Unter unseren Versuchsbedingungen verursacht die elastische Deformation keine merkbare Änderung des Photostromes. In denjenigen Kristallen, in welchen keine plastische Deformation beobachtet wurde, war auch keine Wirkung der Deformation auf den Photoeffekt zu konstatieren. Wenn man einen Kristall mit einer durch plastische Deformation zerstörten photoelektrischen Empfindlichkeit der Wirkung von Röntgenstrahlen von neuem aussetzt, so kehren seine photoelektrischen Eigenschaften wieder zurück. In allen Fällen wird die plastische Deformation von einer teilweisen oder gänzlichen Entfärbung des Kristalls begleitet. Es ist zu bemerken, daß die plastische Deformation von gefärbten Steinsalzkristallen von einem im Dunkeln bemerkbaren Leuchten begleitet wird. Augenscheinlich übt die plastische Deformation auf die Zentren des Photoeffekts eine der Wärme gleichartige Wirkung aus.

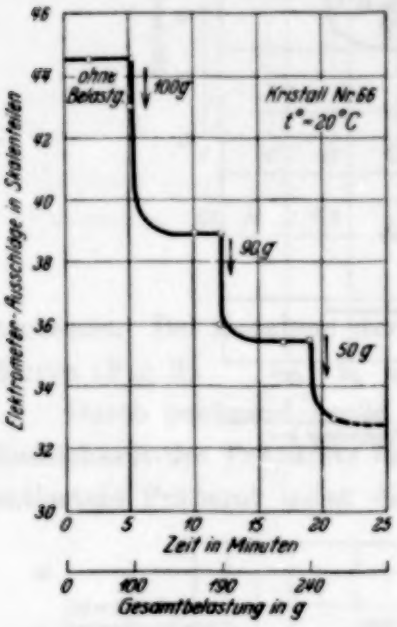


Fig. 7.

Zusammenfassung.

1. Deformationsversuche durch einseitigen Druck, Biegung und Verschiebung ergaben, daß die plastische Deformation eine merkliche Wirkung auf die photoelektrische Leitungsfähigkeit gefärbter Steinsalzkristalle ausübt, beträchtliche Verminderung des Photostromes hervorrufend.

2. Elastische Deformation übt unter den Versuchsbedingungen keinen merklichen Einfluß auf den Photostrom aus.

---

* Biegungspfeil von 0,1 mm bei einer Länge des Stabes von 20 mm.

3. Das in beliebigem Deformationsstadium entlastete Präparat ergibt denselben Photoeffekt wie im Moment der Entlastung, sogar nach erheblicher Zeit.

4. Die durch plastische Deformation verminderte oder gar vernichtete lichtelektrische Empfindlichkeit kann bei wiederholter Belichtung durch Röntgenstrahlen wiederhergestellt werden.

5. Die plastische Deformation wird von merklichen Leuchterscheinungen im Dunkeln begleitet.

Weitere Untersuchungen sind im Gange, in erster Linie die Versuche über die Spektralverteilung der entdeckten Erscheinungen, dann das Hervorrufen dieser Erscheinungen in künstlichen Kristallen und ein gründliches Erforschen der Beziehung zwischen dem Gange der Deformation und dem des Photostromes.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. E. A. Kirillow für seine wertvollen Ratschläge und sein dauerndes Interesse an dieser Arbeit herzlich danken.

Odessa, Physikalisches Institut, April 1929.

Die Brücke von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik.

Von **Arthur Korn** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 25. Mai 1929.)

Die Wellenmechanik wird auf einer rein mechanischen Grundlage aufgebaut, und damit wird eine Brücke von der klassischen Mechanik zur Quantentheorie hergestellt.

Ich habe in der Deutschen Pysikalischen Gesellschaft vor nahezu zehn Jahren* die Anfangsgründe einer mechanischen Theorie der Serienspektra vorgetragen, deren weitere Entwicklung sich sehr gut mit den bedeutsamen Untersuchungen über Wellenmechanik verträgt, die wir Herrn Schrödinger seit dem Jahre 1926 verdanken. Ich bin in der mechanischen Theorie der Serienspektra von der Grundanschauung ausgegangen, daß um die Hauptbewegungen, welche materielle Teilchen nach der klassischen Mechanik infolge einer auf sie wirkenden Kräftefunktion (die im übrigen bei mir auch stets mechanisch zu interpretieren ist) ausführen, sich Schwingungsbewegungen superponieren können, wenn die strengen Voraussetzungen der klassischen Mechanik ganz geringe Modifikationen erleiden. Es handelt sich hier nicht um Eigenschwingungen um eine Ruhelage, sondern um Eigenschwingungen um Hauptbahnen, die durch die Gesetze der klassischen Mechanik bestimmt sind; in den Atomen sollen die negativ elektrischen Teilchen solche Eigenschwingungen um Hauptbahnen ausführen, und in diesen Eigenschwingungen soll die Entstehung der Serienspektra der Atome gesucht werden.

Die Brücke, welche mich zu Schrödinger führt, geht davon aus, daß die Schrödingersche Wellengleichung:

$$\Delta \Phi_j + (K_j - \beta \cdot \psi)\, \Phi_j = 0 \qquad (1)$$

(β eine gegebene, positive Konstante), Schwingungsvorgänge definieren kann, welche eine Bewegung eines materiellen Teilchens nach der klassischen Mechanik

$$m \frac{du}{dt} = -\frac{\partial \psi}{\partial x}, \cdots \qquad (2)$$

bei einer von t explizit freien Kräftefunktion ψ begleiten. Bei Schrödinger wird dieser Schwingungszustand nicht mechanisch definiert, in meiner Theorie handelt es sich um wirkliche mechanische Schwingungen,

* Phys. ZS. **20**, 491, 1919.

welche der Hauptbewegung (2) superponiert sind. Allerdings muß die den Bewegungsgleichungen (2) äquivalente Hamilton-Jacobische Gleichung

$$\frac{1}{2} m \left\{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2\right\} = -\psi + \text{const} \tag{3}$$

für die Funktion φ, als deren Ableitungen u, v, w darstellbar sind:

$$u = \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \cdots \tag{4}$$

ein kleines Korrektionsglied erhalten. Um dieses zu motivieren und der Anschauung näher zu bringen, müssen wir uns denken, daß in jedem Falle die einfache Annahme der klassischen Mechanik, nach welcher das Massenteilchen ein starres Teilchen ist, dahin zu modifizieren ist, daß das Teilchen als ein kleines Volumen einer schwach kompressiblen Materie* anzusehen ist, in dem die hydrodynamischen Gleichungen anzusetzen sind:

$$\mu \frac{du}{dt} = -\mu \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}, \cdots, \tag{5}$$

wenn man voraussetzt, daß auf jedes Element $\mu d\tau$ des Teilchens die Kraftkomponenten

$$-\mu \frac{\partial \Psi}{\partial x} d\tau, \cdots$$

wirken, die in gegebenen Fällen bei mir natürlich auch immer mechanisch zu interpretieren sind. Bei Annahme eines Geschwindigkeitspotentials φ, also bei Fehlen von Wirbeln zu irgend einer Anfangszeit, haben wir

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2\right\} = -\Psi - P, \left(\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{1}{\mu}\frac{\partial p}{\partial x}, \cdots\right), \tag{6}$$

eine Gleichung, welche die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung zu vertreten hat, wenn wir nicht mehr bei der Annahme von starren Teilchen bleiben. Wenn wir noch innere Reibung der das Teilchen zusammensetzenden Materie berücksichtigen, ist die Gleichung (6) ein wenig komplizierter:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2\right\} = -\Psi - P - k \Delta \varphi, \tag{7}$$

wobei k eine der Materie zugehörige Reibungskonstante ist.

Es ist ohne weiteres klar, daß das so modifizierte Problem Lösungen haben wird, die um so näher mit den Lösungen des klassischen Problems übereinstimmen, je kleiner das Volumen des Massenteilchens gewählt wird;

* Das natürlich durch den Druck eines Außenmediums und eventuell innere Kräfte zusammengehalten wird.

mit Rücksicht auf die räumliche Ausdehnung des Massenteilchens wird sich indessen ergeben, daß sich über die klsssischen Bewegungen noch Bewegungen superponieren, deren Geschwindigkeiten zwar im allgemeinen gegen die Geschwindigkeiten der Hauptbewegungen klein sein werden, wenn diese aber selbst — wie dies bei den Bewegungen in den Atomen zu erwarten ist — sehr groß sind, von solcher Größenordnung werden können, daß sie zu den erfahrungsmäßigen Strahlungserscheinungen Anlaß geben.

Es haben sich hierbei zwei Möglichkeiten ergeben: einmal können die Zusatzbewegungen im wesentlichen von dem Reibungsgliede $k \Delta \varphi$ beeinflußt werden; dieser Möglichkeit bin ich zuerst in systematischer Weise nachgegangen und habe eine Analogie, aber keine Übereinstimmung mit der Schrödingerschen Wellenmechanik gefunden. Es ist aber noch eine zweite Möglichkeit vorhanden, daß die Zusatzbewegungen im wesentlichen von der Kompressibilität der Materie beeinflußt werden, so daß die Reibungsglieder sogar in erster Annäherung ganz fortgelassen werden können; die Grundgleichung wird dann in der gewöhnlichen Form:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2\right\} = -\Psi - P \tag{8}$$

angesetzt, und ich will zeigen, wie man auf diesem Wege zu einer völligen Analogie zu der Schrödingerschen Wellenmechanik und damit zu einer mechanischen Begründung der Quantenmechanik kommen kann, welche wohl alle befriedigen kann.

Wir schreiben die hydrodynamischen Gleichungen (5) in der Form

$$\frac{du}{dt} = -\frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{1}{\mu}\frac{\partial p}{\partial x}, \ldots \tag{9}$$

und wollen, wie bei den Gasen, entsprechend einer kinetischen Theorie,

$$p = c\mu \tag{10}$$

ansetzen, wobei c zunächst eine Konstante sein soll; Einflüsse der absoluten Temperatur werden wir zunächst nicht berücksichtigen. Dann haben wir

$$\frac{du}{dt} = -\frac{\partial \Psi}{\partial x} - c\frac{\partial \log \mu}{\partial x}, \ldots \tag{11}$$

und bei Vorhandensein eines Geschwindigkeitspotentials

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2\right\} = -\Psi - c\log\mu + \text{const.} \tag{12}$$

Mit Rücksicht auf die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{d\mu}{dt} = -\mu\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) \tag{13}$$

haben wir

$$\log \mu = -\int^{t} \Delta \varphi \, dt, \tag{14}$$

und wir können (12) in der Form schreiben:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2\right\} = -\Psi + c\int^{t} \Delta \varphi \, dt. \tag{15}$$

Das ist nun in der Tat die modifizierte Hamilton-Jacobische Gleichung, welche zu einer Superposition kleiner Schwingungen zu der klassischen Hauptbewegung (2) bzw. (3) führt, und zwar wird sich zeigen, daß für diese Schwingungen Eigenfunktionen und Eigenwerte charakteristisch sind, welche mit denen von Schrödinger übereinstimmen.

Sei φ_0 eine von t explizite freie Lösung* der Differentialgleichung

$$\frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial z}\right)^2\right\} = -\Psi + c\int^{t} \Delta \varphi_0 \, dt, \tag{16}$$

eine Lösung, die sich im übrigen nur wenig von der Lösung des klassischen Problems

$$\frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial z}\right)^2\right\} = -\Psi + \text{const} \tag{17}$$

unterscheiden wird und mit ihr übereinstimmt, wenn

$$\Delta \varphi_0 = 0.$$

Um alles möglichst einfach zu gestalten, wollen wir zunächst diese vereinfachende Voraussetzung über φ_0 machen; der Fall $\Delta \varphi_0 \not\equiv 0$ gibt übrigens auch zu keinerlei besonderen Schwierigkeiten Anlaß.

Sei nun $\varphi_0 + \chi$ eine Lösung von (15), die nicht mehr von t explizite frei sein soll, aber auch von der klassischen Lösung nur wenig abweiche, so daß Größen zweiter Ordnung in bezug auf die ersten Ableitungen von χ nach x, y, z vernachlässigt werden können; dann erhalten wir für χ nach (15) die Gleichung:

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} + \frac{\partial \varphi_0}{\partial x}\frac{\partial \chi}{\partial x} + \frac{\partial \varphi_0}{\partial y}\frac{\partial \chi}{\partial y} + \frac{\partial \varphi_0}{\partial z}\frac{\partial \chi}{\partial z} = c\int^{t} \Delta \chi \, dt, \tag{18}$$

also eine lineare Differentialgleichung, deren Lösung wir in der Form

$$\chi = \sum\nolimits_j f_j(x, y, z)\, e^{\alpha_j t} \tag{19}$$

ansetzen können.

* Die Existenzfrage werde ich an einer anderen Stelle behandeln.

Bemerken wir noch:

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = \sum_j \sigma_j f_j e^{\sigma_j t},$$

$$\int^t \Delta \chi \, dt = \sum_j \frac{1}{\sigma_j} \Delta f_j e^{\sigma_j t} + \text{const}^*,$$

so sehen wir, daß in den partikulären Lösungen $f_j e^{\sigma_j t}$ von (18) die f_j als Lösungen der folgenden Differentialgleichung zu betrachten sind:

$$\sigma_j f_j + \frac{\partial \varphi_0}{\partial x}\frac{\partial f_j}{\partial x} + \frac{\partial \varphi_0}{\partial y}\frac{\partial f_j}{\partial y} + \frac{\partial \varphi_0}{\partial z}\frac{\partial f_j}{\partial z} = \frac{c}{\sigma_j}\Delta f_j. \tag{20}$$

Wir setzen noch

$$f_j(x, y, z) = e^{\frac{\sigma_j}{2c}\varphi_0}\, \Phi_j(x, y, z), \tag{21}$$

so daß

$$\chi = \sum_j e^{\frac{\sigma_j}{2c}\varphi_0}\, \Phi_j e^{\sigma_j t}, \tag{22}$$

dann ist

$$\frac{\partial f_j}{\partial x} = e^{\frac{\sigma_j}{2c}\varphi_0}\left(\frac{\partial \Phi_j}{\partial x} + \frac{\sigma_j}{2c}\frac{\partial \varphi_0}{\partial x}\Phi_j\right),$$

$$\Delta f_j = e^{\frac{\sigma_j}{2c}\varphi_0}\left\{\Delta \Phi_j + \frac{\sigma_j}{c}\left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial x}\frac{\partial \Phi_j}{\partial x} + \cdots\right) + \frac{\sigma_j^2}{4c^2}\Phi_j\left\{\left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial x}\right)^2 + \cdots\right\}\right\},$$

und

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial x}\frac{\partial f_j}{\partial x} + \cdots - \frac{c}{\sigma_j}\Delta f_j = e^{\frac{\sigma_j}{2c}\varphi_0}\left\{-\frac{c}{\sigma_j}\Delta \Phi_j + \frac{\sigma_j}{4c}\Phi_j\left\{\left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial x}\right)^2 + \cdots\right\}\right\};$$

somit sind die Φ_j die Lösungen der Gleichung

$$\sigma_j \Phi_j - \frac{c}{\sigma_j}\Delta \Phi_j - \frac{\sigma_j}{4c}\Psi \Phi_j = 0,$$

oder wenn wir

$$c = \alpha \cdot \frac{\sigma_j}{i} \equiv \alpha \nu_j \tag{23}$$

setzen — α soll dabei eine Konstante vorstellen —,

$$\Delta \Phi_j + \left(\frac{\nu_j}{\alpha} - \frac{1}{4\alpha^2}\Psi\right)\Phi_j = 0, \tag{24}$$

---

* Wenn $\frac{c}{\sigma_j}$ klein ist, kann die Integration nach t in erster Annäherung so vorgenommen werden, als ob x, y, z von t nicht abhängig wären.

das ist die Schrödingersche Wellengleichung für die Funktion Φ_j, welche in das Schwingungsglied χ_j in der Form

$$\chi_j = \Phi_j e^{i\frac{\varphi_0}{2a}} e^{i\nu_j t} \tag{25}$$

eingeht.

Wir haben dabei allerdings eine neue Voraussetzung eingeführt, die Gleichung (23), also die Zustandsgleichung unseres schwach kompressiblen Mediums bei dem Geschwindigkeitspotential $\varphi_0 + \chi_j$ in der Form

$$p = \alpha \nu_j \,.\, \mu \tag{26}$$

angesetzt.

In der gewöhnlichen Gastheorie haben wir ja die Zustandsgleichung

$$p = R \,.\, T \,.\, \mu$$

(T absolute Temperatur, R Konstante) und hier wollen wir eine andere Zustandsgleichung (26) zugrunde legen. Ist das angängig und mechanisch interpretierbar?

Um diese Frage zu diskutieren, müssen wir uns überlegen, wie denn das gewöhnliche Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz in der kinetischen Gastheorie mechanisch interpretiert wird. Wir setzen das Gas aus einer außerordentlich großen Zahl von Teilchen zusammen, die ungeordnet durcheinanderfliegen und aufeinander entweder elastische Stöße ausüben oder eine Abstoßungskraft nach dem Maxwellschen Abstoßungsgesetz, das ja auch mechanisch interpretiert werden kann. Bei diesen Annahmen ergibt sich, daß das Medium sich einem Geschwindigkeitsverteilungszustand nähert, welcher mit dem Namen Maxwells bezeichnet wird: Die Anzahl der Teilchen m in einem Raumelement $d\tau$, deren zu u, v, w zusätzliche Geschwindigkeiten zwischen

$$\xi', \eta', \zeta' \quad \text{und} \quad \xi' + d\xi', \eta' + d\eta', \zeta' + d\zeta'$$

liegen, ist

$$F(\xi', \eta', \zeta')\, d\xi'\, d\eta'\, d\zeta' \,.\, d\tau,$$

wo F die sogenannte Geschwindigkeitsverteilungsfunktion ist:

$$F(\xi', \eta', \zeta) = \frac{\mu}{m\,(\sqrt{2\pi c})^3}\, e^{-\frac{1}{c}\cdot\frac{1}{2}(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)}$$

und die Konstante c

$$c = \frac{2}{3}\,\frac{\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}\!\!\int\!\!\int m\,(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)\,F(\xi', \eta', \zeta')\, d\xi'\, d\eta'\, d\zeta'}{\mu}$$

mit der mittleren, lebendigen Kraft eines Teilchens proportional, bei Gasen der absoluten Temperatur T des Gases an der Stelle x, y, z zur Zeit t proportional gesetzt wird.

Das hat in der Gastheorie seinen guten Grund; es wird so p proportional mit $\mu . T$, und man kommt zu einer Übereinstimmung mit dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie. Nichtsdestoweniger liegt darin eine gewisse Willkürlichkeit, und wir werden in kaum merklicher Weise gegen die makroskopische Erfahrung verstoßen, wenn wir in dem feinen Medium, aus dem wir uns die elektrischen Teilchen und ihr Zwischenmedium denken, von dieser — ziemlich willkürlichen — Definition der absoluten Temperatur abweichen.

Wenn wir für unser feines Medium

$$c = \alpha \nu_j \tag{27}$$

setzen, begründen wir diese Festsetzung durch ein Resonanzphänomen. Die Eigenschwingung von der Frequenz ν_j kann eben nur eintreten, wenn diese Beziehung erfüllt ist.

Wir erkennen nun, wie großzügig die rein mechanische Deutung der Wellenmechanik die Erscheinungen beschreibt: Das Massenteilchen, das nach der klassischen Mechanik starr eine Bewegung nach der Hamilton-Jacobischen Gleichung

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2 = -\Psi + \text{const}$$

beschreibt, belebt sich, es ist wieder eine ganze Welt von ungeordnet durcheinanderfliegenden Teilchen, und das Resonanzphänomen, eine die Hauptbewegung begleitende Schwingung von der Frequenz ν_j, tritt nur auf, wenn in der Geschwindigkeitsverteilung sich der Zustand einstellt, der durch die Gleichung (26) charakterisiert ist. Die Proportionalitätskonstante α wird im übrigen noch irgendwie von der absoluten Temperatur in Abhängigkeit zu denken sein; ich gehe heute auf diese Komplikation nicht ein; diejenigen, welche mit den neuesten Arbeiten über Wellenmechanik vertraut sind, werden bereits übersehen, daß hier eine Verwandtschaft mit den Ideen des jungen italienischen Theoretikers Fermi vorhanden ist.

Für verschiedene Partikel können sich dabei verschiedene Eigenschwingungen mit verschiedenen Frequenzen ν_j ausbilden.

Die Resonanzbeziehung (26) bzw. bei zeitlichen Veränderungen von p und μ

$$dp = \alpha \nu_j d\mu, \quad d\mu = \frac{dp}{\alpha \nu_j} \tag{28}$$

gibt noch von einem weiteren überaus wichtigen Postulat Rechenschaft, welches ich seit langer Zeit wieder und immer wieder betont habe:

Für das feine Medium, welches die elektrischen Teilchen und ihr Zwischenmedium erfüllt, ist um so mehr die Bedingung der Inkompressibilität für Schwingungen erfüllt, je höher die Frequenz derselben ist.

Die Eigenschwingungen, wie sie nach der so wirklich mechanisierten Wellenmechanik auftreten, sind nicht die einzigen Eigenschwingungen, welche schwach kompressiblen Teilchen eigen sind, sie gehören aber zu denen, welche, von der Kräftefunktion abhängig, sich der Hauptbewegung superponieren, in solcher Weise, daß ihre Geschwindigkeiten im allgemeinen gegen die Geschwindigkeiten der Hauptbewegung klein sind und erfahrungsmäßig nur in Erscheinung treten, wenn die Geschwindigkeiten der Hauptbewegung selbst sehr groß sind. Wir haben außer diesen Eigenschwingungen z. B. noch die Eigenschwingungen, welche ich als universelle Schwingungen bezeichnet habe, mit Geschwindigkeitspotentialen, welche in den materiellen Teilchen die Gleichung

$$\Delta \varphi_j + k_j^2 \varphi_j = 0, \tag{29a}$$

im Zwischenmedium mit großer Annäherung die Inkompressibilitätsbedingung

$$\Delta \varphi_j = 0 \tag{29b}$$

erfüllen, bei Stetigkeit von φ_j und seinen ersten Ableitungen im ganzen unendlichen Raume. Diese universellen Eigenschwingungen können mit ziemlich großen Energien auch bei ruhenden bzw. nicht besonders rasch bewegten eingebetteten Teilchen auftreten; ihre Grundschwingung, Pulsationen mit gleicher Frequenz und gleicher Phase, ist bei mir die mechanische Ursache der Gravitation, die Oberschwingungen dienen zur Erklärung des Maxwellschen Abstoßungsgesetzes für Gasteilchen, der Kapillaritäts- und elastischen Kräfte. Neben ihnen können, wie wir gesehen haben, die Eigenschwingungen der Wellenmechanik auftreten, welche ganz besonders für die Erklärung der Strahlungserscheinungen, der Spektra und der Atom- und Molekülkonstitution heranzuziehen sind.

Die Brücke ist gebildet, die mechanischen Theorien und die Quantenmechanik brauchen sich nicht mehr zu befehden, ihre Zusammenarbeit wird mit Sicherheit zu neuen Fortschritten auf theoretischem und experimentellem Gebiete führen.

Die Anregung des sichtbaren „roten“ und „blauen“ Argonspektrums durch Elektronenstoß.

Von **Bernhard Schulze** in Halle*.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Mai 1929.)

Es werden experimentelle Untersuchungen über die Anregung des „roten“ und „blauen“ Argonspektrums durch den Stoß langsamer Elektronen mitgeteilt. Für das „rote“ Spektrum werden unterhalb der einfachen Ionisierungsspannung sieben Anregungsstufen nachgewiesen. Ferner werden die Anregungsspannungen einiger Linien des „blauen“ Spektrums ermittelt. Die gefundenen Werte stehen im Einklang mit der Analyse des Ar II-Spektrums von de Bruin.

I. Veranlassung und Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Das Spektrum des Argons besteht aus dem „roten“ und „blauen“ Spektrum. Wir wissen heute, daß dieser ursprünglich rein phänomenologischen Einteilung eine atomtheoretische Bedeutung zukommt. Das „rote“ Spektrum muß als Atomspektrum aufgefaßt werden, da es am leichtesten anzuregen ist, während die Deutung des „blauen“ Spektrums als erstes Ionenspektrum in der Analyse von de Bruin** sowie in den Beobachtungsergebnissen von Russell, Compton und Boyce*** neue Stützen erhalten hat. Regt man die Argonatome an durch Elektronen wohldefinierter Geschwindigkeit, wie diese im Elektronenstoßrohr realisiert werden kann, so wird bei der tiefsten Spannung ein blauviolettes Licht emittiert, während nach der Analyse des „roten“ Spektrums von Meissner**** zuerst das Auftreten einer Gruppe roter Linien zu erwarten ist. Eine genauere spektroskopische Verfolgung dieser Erscheinung schien von Interesse.

Über die Anregung des sichtbaren „roten“ und „blauen“ Spektrums durch den Stoß langsamer Elektronen liegen mehrere Arbeiten vor. Love und Rose† verfolgten den Gang der Intensität einiger Linien mit steigenden Werten der beschleunigenden Spannung, beschränkten aber im Hinblick auf die bei allmählicher Spannungsverminderung eintretende Lichtschwäche ihre Untersuchungen auf ein Spannungsgebiet, dessen untere Grenze noch oberhalb der Spannungen lag, bei welchen die Linien

---

* Hallesche Dissertation.

** T. L. de Bruin, ZS. f. Phys. **48**, 62, 1928; **51**, 108, 1928.

*** H. N. Russell, K. C. Compton und J. C. Boyce, Phys. Rev. (2) **32**, 179, 1928.

**** K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **39**, 172, 1926; **40**, 839, 1927.

† P. Love und D. C. Rose, Trans. Roy. Soc. Canada (III) **18**, 313, 1924.

des „roten“ und „blauen“ Spektrums auftreten. Sie schlossen lediglich aus der Art des Abfalls der für die einzelnen Linien erhaltenen Intensitätskurven durch Extrapolation, daß die „blauen“ Linien bei verschiedenen Anregungsspannungen auftreten. Über das Erscheinen der „roten“ Linien konnten sie dagegen auch vermutungsweise nichts aussagen, da sie hier mit der Spannung nur bis auf 20 Volt herabgingen, während das „rote“ Spektrum bereits bei 16 Volt vollständig angeregt ist.

Déjardin*, Shaver** sowie Horton und Davies*** untersuchten dagegen auch die Anregung des „roten“ Spektrums. Alle diese Autoren kamen zu dem Ergebnis, daß sämtliche Linien dieses Spektrums gleichzeitig in der Nähe der einfachen Ionisierungsspannung auftreten. Dieser Befund widerspricht der Bohrschen Atomtheorie, welche ein sukzessives Auftreten der Linien bei individuellen Anregungsspannungen fordert; er ist zu erklären durch das Auftreten starker negativer Raumladungen bei den benutzten experimentellen Anordnungen. Die Vermeidung von starken negativen Raumladungen**** ist aber die conditio sine qua non jeder stufenweisen Elektronenstoßanregung.

Die Angaben, welche in diesen Arbeiten über das erstmalige Auftreten einzelner Linien des „blauen“ Spektrums gemacht werden, sind nur qualitativer Natur und stehen zum Teil mit anderweitig oberhalb der Ionisierungsspannung des Atoms gemessenen kritischen Spannungen nicht völlig im Einklang.

Es wurde daher in der vorliegenden Arbeit versucht, die Anregungsbedingungen des „roten“ Spektrums und die Anregungsspannungen einzelner Linien des „blauen“ Spektrums mit der spektroskopischen Methode des Elektronenstoßes genauer zu bestimmen, um damit zugleich für die Analyse des „roten“ und „blauen“ Spektrums unmittelbare experimentelle Kriterien zu erbringen.

II. Das „rote“ Argonspektrum.

Experimentelle Anordnung. Die für die Untersuchungen endgültig benutzte Röhrenform und der Gang der Herstellung dieser Anregungsröhren sind in der vorhergehenden Arbeit von Ende bereits beschrieben worden. Die Lebensdauer einer Röhre nahm mit der Menge des auf der Glühkathode aufgetragenen Bariumacids zu. Das Elektronenemissionsvermögen der Glühkathode wurde wesentlich verbessert, wenn

* G. Déjardin, C. R. **172**, 1347, 1482, 1921; **178**, 1069, 1924.
** W. W. Shaver, Trans. Roy. Soc. Canada (III) **16**, 135, 1922 (unzugänglich).
*** F. Horton und A. C. Davies, Proc. Roy. Soc. London (A) **102**, 131, 1922.
**** G. Hertz, ZS. f. Phys. **22**, 18, 1924.

auf die Bariumacidschicht zuletzt noch feiner Kupferstaub aufgetragen wurde. Bei dieser Behandlung wurde indessen, wohl infolge des anwesenden Quecksilberdampfes, die Lebensdauer wesentlich herabgesetzt. Vorheriges Verkupfern der Nickelkathode ließ dagegen keinen merklichen Einfluß erkennen. Da bei den Aufnahmen des „roten" Spektrums außerordentlich lange Expositionszeiten erforderlich waren, wurde die Spannung für die Heizung der Glühkathode am städtischen Wechselstromnetz abgenommen. Ein Übergreifen von Schwankungen des Stadtnetzes auf den sehr empfindlichen Röhrenkreis wurde gedrosselt durch Eisenwasserstoffwiderstände, welche in den Heizkreis eingeschaltet wurden. Außerdem wurde im Anodenkreis ein ursprünglich benutzter hochohmiger Sicherheitswiderstand durch eine kleine Sicherung von 400 mA ersetzt, um Schwankungen der tatsächlich an den Elektroden liegenden beschleunigenden Spannung bei Änderung des Emissionsstromes zu vermeiden. Die variable beschleunigende Spannung wurde mit Hilfe zweier besonderer Zuführungsdrähte unmittelbar zwischen Kathode und Anode angelegt und direkt an einer Akkumulatorenbatterie abgegriffen; ihre Feineinstellung erfolgte durch einen Spannungsteiler, an welchem zwei Volt lagen. Da die Verwendung eines Netzes über der Eintrittsöffnung der Elektronen in der unteren Anodenplatte die Intensität des angeregten Lichtes merklich herabsetzte, wurde später als Eintrittsöffnung ein schmaler Spalt ohne Netz gewählt.

Die angewandte Methode war die denkbar einfachste. Der der unteren Anodenplatte unmittelbar benachbarte Teil des feldfreien Raumes wurde durch ein Objektiv auf den Spalt eines lichtstarken Einprismenspektrographen von Fuess mit konstanter Ablenkung abgebildet, und die bei verschiedenen beschleunigenden Spannungen auftretenden Leuchterscheinungen photographisch aufgenommen. Der Spektrograph gab auf den Platten eine mittlere Dispersion von 180 Å.-E. pro Millimeter zwischen $\lambda = 6965$ und 7504 Å.-E., sowie 30 Å.-E. pro Millimeter zwischen $\lambda = 4520$ und 4700 Å.-E. Für die Aufnahmen des „roten" Spektrums wurden die panchromatischen Platten von Perutz und später die sehr empfindlichen „Ilford panchromatic special rapid" benutzt. Die Platten wurden für Rot und Infrarot sensibilisiert durch Baden in einer Dicyaninlösung. Der Zusatz von Ammoniak erhöhte die Neigung der Platten zum Schleiern. Wegen dieser Schleierneigung wurde auf eine Vorbelichtung der Platten verzichtet. Beim Entwickeln der Platten wurde ohne Nachteil von einem Desensibilisator Gebrauch gemacht. Als Entwickler dienten Rodinal und Metol.

Reinigung des Argons. Die Reinigung des für die spektroskopischen Beobachtungen verwendeten Argons* wurde aus praktischen Gründen in zwei Schritten vorgenommen. Zunächst zirkulierte das Argon bei einem Druck von 15 bis 20 mm in einer Glasapparatur; diese enthielt als wesentlichen Bestandteil ein Entladungsrohr, dessen Kathode aus Magnesium und dessen Anode aus Kupfer bestand. Die Kupferelektrode wurde nach sorgfältiger Reinigung vor der Inbetriebnahme des Rohres mittels einer Hilfselektrode durch Ionenbombardement ausgeglüht. Das Magnesium war zweimal im Vakuum destilliert worden. Die Reinigung des Argons erfolgte in der Glimmentladung an der Magnesiumkathode.

Das auf diese Weise im Laufe eines Tages vorgereinigte Argon wurde dann in kleinen Mengen in Glasgefäße abgefüllt, welche ebenfalls eine Magnesiumkathode und zwei Kupferelektroden enthielten. Gefettete Glashähne wurden hierbei vermieden; sie wurden ersetzt durch dünnwandige Glasquerhäutchen im Ansatzrohr, welche bei der Entnahme des Argons im Vakuum durch magnetisch betätigte Stahlkugeln zertrümmert werden konnten. In diesen Vorratsgefäßen wurde die Reinigung wochenlang fortgesetzt. Es erwies sich als vorteilhaft, die Stromstärke anfangs einige Zeit so einzustellen, daß das grüne Magnesiumlicht deutlich auftrat und sie dann nach und nach herabzusetzen, bis schließlich das Magnesiumlicht völlig verschwand. Es zeigte sich, daß auch nach Wochen der Reinigungsprozeß noch nicht völlig ruhte.

Parallel mit diesem Reinigungsverfahren liefen Versuche mit einer anderen Entladungsröhre, die als Kathode eine auf Weißglut gebrachte Wolframspirale enthielt. Da indessen das Argon durch die Magnesiumrohre für die spektroskopischen Zwecke hinreichend rein dargestellt werden konnte, wurde von weiteren Versuchen mit der Wolframlampe Abstand genommen.

Aufnahmen und Ergebnisse. Bei der Anregung des „roten“ Spektrums kam es weniger auf eine sehr genaue Festlegung des Absolutwertes der Anregungsspannungen der einzelnen Linien an, als vielmehr auf die Beantwortung der Frage, ob, und, gegebenenfalls, in welcher Reihenfolge sowie in wie großen Schritten sich die einzelnen Linien nacheinander anregen ließen. Die Hauptschwierigkeit beim „roten“ Spektrum bestand darin, daß einerseits die Intensität des angeregten Lichtes sehr gering war, so daß Belichtungszeiten bis zu 70 Stunden für

* Das Argon wurde von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

eine einzelne Aufnahme erforderlich waren, und daß andererseits die Lebensdauer einer Glühkathode nicht für die Herstellung mehrerer Aufnahmen ausreichte. Die mit verschiedenen Röhren durchgeführten Aufnahmen aber waren wegen der von Röhre zu Röhre verschiedenen Größe des Kontaktpotentials nicht streng miteinander vergleichbar. Wegen der für die stufenweise Anregung sehr gefährlichen negativen Raumladungen wurde nach Hertz* jedesmal vor dem Abschmelzen ein Quecksilbertropfen in die Röhre destilliert; die noch unterhalb der ersten Anregungsspannung des Argonbogenspektrums durch Elektronenstoß gebildeten Quecksilberionen hoben die negativen Raumladungen hinreichend auf. Es wurde zunächst bei einer Gesamtstromstärke von etwa 1 mA photographiert, um zu vermeiden, daß Elektronen mit Atomen zusammenstießen, welche sich noch in einem angeregten Zustande langer Lebensdauer befänden, und so zum vorzeitigen Auftreten neuer Linien Anlaß gäben. Da jedoch hierbei die erforderlichen Belichtungszeiten unerträglich groß wurden, wurde später mit größeren Stromstärken bis 4 mA gearbeitet, ohne daß sich Störungen bemerkbar machten. Der Druck betrug in allen Röhren 0,07 mm. Die Auflösung engbenachbarter Anregungsstufen wird bei dem Elektronenstoßverfahren stets beeinträchtigt durch den Spannungsabfall im Glühdraht und durch die thermische Verteilung der Elektronenanfangsgeschwindigkeiten. Die erste Fehlerquelle konnte praktisch unschädlich gemacht werden durch die Verwendung von Äquipotentialglühkathoden. Die durch die verschiedenen Anfangsgeschwindigkeiten bedingte Unschärfe der Anregung dagegen war unvermeidlich, wurde aber dadurch wenigstens konstant gehalten, daß auch beim Nachlassen des Emissionsvermögens einer Glühkathode auf eine Änderung der Heizstromstärke nach Möglichkeit verzichtet wurde.

Um den Effekt des Auftretens neuer Linien infolge Überschreitung des für die betreffende Linie charakteristischen Schwellenwertes der Spannung möglichst deutlich trennen zu können von der Erscheinung einer allgemeinen Intensitätszunahme infolge steigender Spannung, wurden die Belichtungszeiten nicht zu klein und derart gewählt, daß im Gegensatz zu den Argonlinien die Quecksilberlinien auf den Spektrogrammen mit steigender Spannung schwächer wurden. Man sieht dies bei den reproduzierten Spektrogrammen besonders deutlich an den drei Quecksilberlinien $\lambda = 4108$, 4078 und 4047 Å.-E. Alle Platten, welche dieser Bedingung nicht genügten, wurden von der Auswertung ausgeschlossen.

* G. Hertz, l. c.

Die Identifizierung der Linien wurde mit Hilfe eines Meßmikroskopes durchgeführt. Die Wellenlängenangaben sind den Tabellen von Meissner entnommen worden.

Die infolge der Elektronenanfangsgeschwindigkeit und der stets zwischen Glühkathode und Anode vorhandenen Voltaspannung auftretende Differenz zwischen angelegter und wahrer beschleunigender Spannung wurde für das „rote“ Spektrum hinreichend genau ermittelt durch die Beobachtung desjenigen Wertes der angelegten Spannung, bei dem die negative Raumladung infolge des Eintretens der Quecksilberionisation zusammenbrach. Dies gab sich durch eine plötzliche Intensitätszunahme des angeregten grünen Quecksilberlichtes deutlich zu erkennen. Dabei zeigte sich ein Spannungsunterschied, je nachdem man sich dem kritischen Gebiet mit der Spannung von unten oder von oben her näherte.

Bei allmählicher Steigerung der Spannung von 0 Volt an trat bei etwa 13,3 Volt ein über ein Spannungsgebiet von etwa 2 Volt sich erstreckender, dem Argon eigentümlicher Farbenwechsel von Blauviolett über Rotviolett und Dunkelblau in helles Graublau auf, welches bei etwa 40 Volt in tiefes Himmelblau überging. Dieser Farbenwechsel wies desto mehr Farbtönungen auf, je reiner das Argon war; ihm entsprach eine Veränderung der Zahl und Intensität der Linien auf den Spektrogrammen. Man hätte auf Grund der auch früher schon von Seeliger und Gehrcke* beobachteten Reihenfolge von Blauviolett in Rotviolett erwarten können, daß auf den Platten bei von Aufnahme zu Aufnahme gesteigerter beschleunigender Spannung die blauen und violetten Linien früher auftreten würden als die roten. Tatsächlich trat das Gegenteil ein. Diese Diskrepanz zwischen direkter und spektrographischer Beobachtung muß daher erklärt werden durch den anfangs sehr geringen Intensitätsanstieg der Mehrzahl der roten Linien.

Es gelang, das Atomspektrum unterhalb der Ionisierungsspannung stufenweise anzuregen, und zwar in sieben Stufen. Das erste Auftreten von Argonlinien wurde bei einer Spannung von 13,3 Volt beobachtet. Weitere Anregungsstufen wurden bei Spannungen von 13,5; 14,5; 14,7; 15,1; 15,4 und 15,7 Volt ermittelt. Die in den einzelnen Stufen beobachteten Linien sind in der Tabelle 1 zusammengestellt worden. Anfangs schienen die bei Expositionszeiten von 20 bis 30 Stunden gemachten Spektrogramme den Erscheinungen zu widersprechen, welche man auf Grund der Meissnerschen Analyse zu erwarten hat. Es traten zahlreiche

* R. Seeliger und E. Gehrcke, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 1023, 1912.

Tabelle 1.

Volt		λ	Volt		λ	Volt		λ
beob.	ber.	Å.-E.	beob.	ber.	Å.-E.	beob.	ber.	Å.-E.
13,3	13,23/02	8408/25	14,5	14,42	4190	15,4	15,09	6170
13,3	13,25	8265	14,5	14,44	4164	15,4	15,27	6104
13,3	13,08/00	8104/15	14,5	14,45	4158	15,4	15,10	5928
13,3	13,10/02	8006/15	14,7	14,61	6937	15,4	15,27	5681
13,3	13,21	7948	14,7	14,63	6871	15,4	15,05	5558
13,3	13,25	7724	14,7	14,66	6752	15,4	15,37	5506
13,3	13,10	7635	14,7	14,61/60	4333/35	15,4	15,24	5495
13,3	13,40/20	7504/15	14,7	14,65	4259	15,4	15,27	5421
13,3	13,23	7383	14,7	14,61	4181	15,4	15,37	5249
13,3	13,25	7273	15,1	14,75	7435/36	15,4	15,36	5221
13,3	13,21	7147	15,1	14,75	7353	15,4	15,21	5187
13,3	13,23	7067	15,1	14,75	7030	15,4	15,22	5162
13,3	13,25	6965	15,1	14,94	7206	15,7	15,44	5060
13,5	13,40/20	7504/15	15,1	14,89/87	6604	15,7	15,44	4956
13,5	13,40	6677	15,1	14,89	6538	15,7	15,53	4921
14,5	14,38	4702	15,1	14,75	6416	15,7	15,36	4887
14,5	14,42	4628	15,1	14,76	6384	15,7	15,35	4876
14,5	14,44	4596	15,1	15,05	6307	15,7	15,38	4836
14,5	14,38	4522	15,1	15,04	6032	15,7	15,43	4768
14,5	14,48	4510	15,1	14,92	5912	15,7	15,50	4752
14,5	14,42	4300	15,1	14,93	5882	15,7	15,43	4746
14,5	14,44	4272	15,1	14,94	5860	15,7	15,49	4647
14,5	14,45	4266	15,1	15,02	5650	15,7	15,50	4642
14,5	14,38	4251	15,1	15,03	5606	15,7	15,52	4587
14,5	14,42	4200	15,4	15,10	6467	15,7	15,52	4586
14,5	14,49	4198	15,4	15,08	6212			

lichtschwache, nach der Analyse leichter anregbare Linien später auf als intensivere schwerer anregbare. Durch Heraufsetzen der Expositionszeiten, bei den tiefsten Spannungen bis auf 70 Stunden, zeigten die entsprechenden Spektren schließlich alle zu erwartenden Linien.

In der Tabelle sind in jeder Anregungsstufe außer den Wellenlängen auch die theoretischen Anregungsspannungen eingetragen worden, welche aus den Serientermen der Analyse von Meissner für die einzelnen Linien berechnet wurden. Unter den bei 13,3 Volt beobachteten Linien ist besonders die Linie $\lambda = 7504/7515$ Å.-E. interessant. Ihre Intensität war auf den 13,3 Voltaufnahmen bedeutend geringer als die der benachbarten Linie $\lambda = 7635$ Å.-E. Auf Aufnahmen von 13,5 Volt dagegen war das Intensitätsverhältnis gerade umgekehrt. Dieses Verhalten erklärt sich dadurch, daß die Linie $\lambda = 7504$ Å.-E. eine um 0,2 Volt höhere Anregungsspannung besitzt als die Linie $\lambda = 7515$ Å.-E., beide Linien jedoch bei der gegebenen Dispersion nicht getrennt werden konnten. Bei 13,5 Volt trat zu der Gruppe der roten Linien nur noch die Linie

$\lambda = 6677$ Å.-E. hinzu. Das erste der wiedergegebenen Spektrogramme entspricht dieser Anregungsstufe. Alle Spektren zeigen neben den Argonlinien zahlreiche Linien des Quecksilbers.

Bei Spannungen zwischen 13,5 und 14,5 Volt traten den theoretischen Erwartungen entsprechend keine neuen Linien auf. In der bei 14,5 Volt

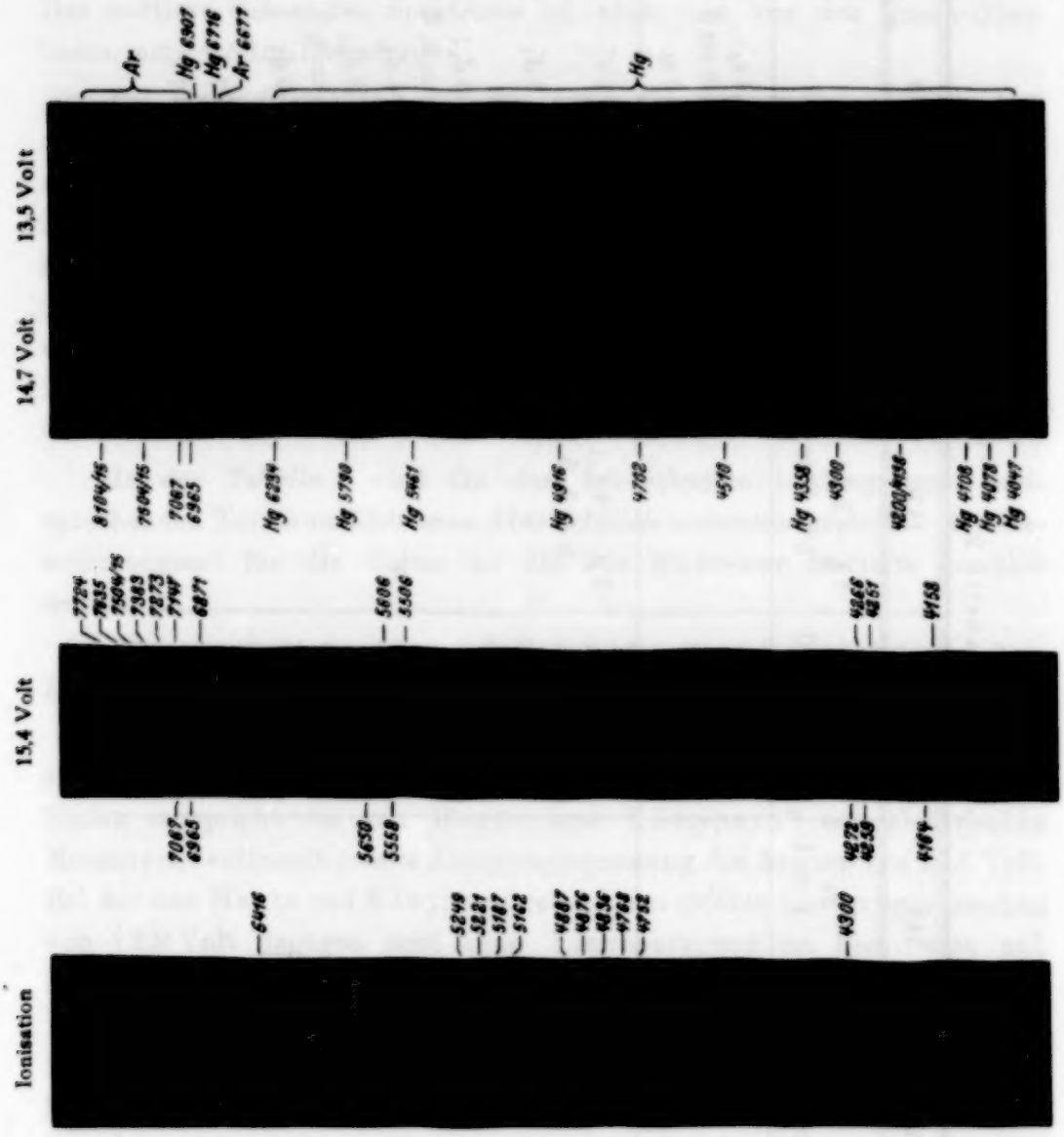


Fig. 1.

erscheinenden Gruppe starker blauer und violetter Linien gelang wie bei der 13,3 Voltgruppe der roten Linien die Isolierung einer weiteren wenig höheren Stufe bei 14,7 Volt. Die violetten Linien $\lambda = 4333$ und 4259 Å.-E. kamen dabei sofort mit großer Intensität hervor, während die Linie $\lambda = 4181$ Å.-E. gerade noch angedeutet war. In dieser vierten

Tabelle 2.

Anfangsterm	13,3	13,5	14,5	14,7	15,1	15,4	15,7 Volt
p-Terme	$1s_i - 2p_k$; $k = 2$ bis 9	$1s_i - 2p_k$; $k = 1$	$1s_i - 3p_k$; $k = 5$ bis 10	$1s_i - 3p_k$; $k = 1$ bis 4			
s-Terme					$2p_i - 3s_k$; $k = 2$ bis 5	$2p_i - 4s_k$; $k = 3$ bis 5	$2p_i - 6s_5$
						$2p_i - 5s_5$	$2p_i - 8s_5$
d-Terme				$2p_i - 4d_k$; $k = 3, 5, 6$	$2p_i - 4s'_1$	$2p_i - 5s''_1$	$2p_i - 6s''_1$
					$2p_i - 4s'''_1$	$2p_i - 5d'_1$	$2p_i - 7d_k$; $k = 3, 5$
					$2p_i - 4s''''_1$	$2p_i - 5d_k$; $k = 2, 3$	$2p_i - 8d'_4$
					$2p_i - 4d_3$	$2p_i - 6d'_1$	$2p_i - 8d_6$
					$2p_i - 5d'_4$	$2p_i - 6d_k$; $k = 4, 5$	$2p_i - 9d_3$
					$2p_i - 5d_k$; $k = 3, 5, 6$	$2p_i - 6d'_4$	$2p_i - 9d_5$
						$2p_i - 7d_4$	$2p_i - 9d'_4$
						$2p_i - 7d'_4$	$2p_i - 10d_k$; $k = 4$ bis 6

Stufe war noch das Auftreten der starken Linie $\lambda = 4345$ Å.-E. zu erwarten, konnte aber infolge Überlagerung der starken Quecksilberlinie $\lambda = 4348$ Å.-E. nicht beobachtet werden. Die übrigen beobachteten Linien liegen zwischen den bereits vorhandenen im Roten. Dieser Anregungsstufe entspricht das zweite der wiedergegebenen Spektrogramme. Das mittlere Gebiet des Spektrums ist, abgesehen von den Quecksilberlinien, noch völlig linienfrei.

Bei einer Steigerung der Spannung um wenige Zehntel Volt trat dann in diesem Gebiet eine große Anzahl neuer Linien auf. Die Mehrzahl dieser Linien ist von geringer Intensität und kommt im Gegensatz zu dem bisherigen Verhalten der neuerscheinenden Linien nur sehr langsam mit wachsender Spannung zwischen den bereits vorhandenen Linien hervor. Die beiden letzten der wiedergegebenen Spektrogramme entsprechen einer Spannung von 15,4 und 15,7 Volt. Es ergab sich bei unseren Beobachtungen in keinem einzigen Falle ein Abweichen von dem auf Grund der Analyse des „roten" Spektrums zu erwartenden Verhalten.

In der Tabelle 2 sind die den beobachteten Liniengruppen entsprechenden Termkombinationen übersichtlich zusammengestellt. Als Bezeichnungsart für die Terme ist die von Meissner benutzte gewählt worden.

Zur ersten Stufe gehören lediglich die Kombinationen $1s_i - 2p_k$, $k = 2$ bis 9. Die zu weit im Infraroten liegenden Kombinationen $1s_i - 2p_{10}$ konnten nicht beobachtet werden. Der bei zwei Linien beobachtete Term $2p_1$ folgt in der zweiten Anregungsstufe. Diesen beiden Stufen entspricht die von Hertz und Kloppers* aus elektrischen Messungen bestimmte zweite Anregungsspannung des Argons von 13,0 Volt. Bei der von Hertz und Kloppers gefundenen dritten Anregungsspannung von 13,9 Volt dagegen tritt keine Linienanregung im Sichtbaren auf. Es liegen also zwischen den $2p_k$- und $3p_k$-Termen lediglich die aus Messungen im Ultravioletten von Dorgelo und Abbink** erschlossenen $2s_k$- und $3d_k$-Terme, welche mit den $1s_i$-Termen nicht kombinieren können. In der dritten Stufe folgen die Kombinationen der $1s_i$-Terme mit der nächst höheren $3p_k$-Termgruppe. In der vierten Stufe treten neben den höheren $3p_k$-Termen noch die tieferen d_k-Terme auf, denen die höheren d_k- und s_k-Terme in den weiteren Anregungsstufen nachfolgen.

* G. Hertz und R. K. Kloppers, ZS. f. Phys. **31**, 463, 1925.
** H. B. Dorgelo und J. H. Abbink, Naturwissensch. **14**, 755, 1926.

III. Das „blaue" Argonspektrum.

Experimentelles. Für die Untersuchungen des „blauen" Spektrums wurde eine zweite Röhrentype gebaut, welche sich von der ersten durch die Anzahl und Art der Anoden unterschied. Möglichst dicht über der Äquipotentialglühkathode wurde ein Nickelnetz angeordnet mit 36 Maschen pro mm^2 und einem Drahtdurchmesser von 0,08 mm. Darüber befand sich in 10 mm Entfernung ein zweites Nickelnetz und in 1,5 mm Entfernung eine Nickelauffangeplatte. Der Vorzug dieser Röhre gegenüber den bisher verwendeten bestand in der Möglichkeit, auch elektrische Messungen von Anregungsspannungen vornehmen zu können. Zu diesem Zwecke wurde zwischen Kathode und erstes Netz eine veränderliche beschleunigende Spannung, zwischen erstes und zweites Netz eine beschleunigende Zusatzspannung von 0,1 Volt und zwischen zweites Netz und Auffangeplatte eine Gegenspannung von 0,5 Volt angelegt. Die Auffangeplatte wurde über ein Galvanometer geerdet. Durch dieses Galvanometer wurde in Abhängigkeit von der beschleunigenden Spannung die Menge der pro Sekunde abfließenden Elektronen gemessen, welche eine von Null verschiedene kinetische Energie besaßen. Der Strom für die Heizung der Kathode wurde einer Batterie von 4 Volt entnommen, und seine Stärke innerhalb einer Serie von Aufnahmen gleich groß gewählt. Als Platten wurden hauptsächlich „Ortho-Isodux" benutzt. Die verschiedenen Aufnahmeplatten wurden gleich lange entwickelt mit jedesmal nach der gleichen Vorschrift frisch angesetztem Entwickler.

Messungen und Ergebnisse. In der Tabelle 3 geben wir zunächst eine Zusammenstellung der bisherigen Angaben über das Erscheinen von „blauen" Linien sowie über kritische Potentiale oberhalb der Ionisierungsspannung des Atoms.

Da durch sekundäre Effekte die Werte der Anregungsspannungen selbst um 15 Volt und mehr verlagert werden können, haben wir von den für die Beurteilung dieser sekundären Einflüsse maßgebenden Größen den Gasdruck und den Abstand der Glühkathode von der Anode angeführt, soweit diese Größen in den einzelnen Arbeiten zahlenmäßig angegeben worden sind. Die eingeklammerten Werte der elektrisch gemessenen kritischen Spannungen sind von den Autoren selbst auf wiederholten Energieverlust ein und desselben Elektrons zurückgeführt worden; sie beziehen sich also auf das Bogenspektrum und sind hier ohne Interesse. Die eingeklammerten Werte der spektroskopischen Beobachtungen bedeuten die kleinsten Spannungswerte, bei welchen unter geeigneten Be-

Tabelle 3.

Methode	Abstand mm	Druck mm	Volt	Autor
Elektrisch	variabel 1,5—5	0,1	(26,5)	G. Déjardin, l. c. und Ann. de phys. (10) **2**, 241, 1924.
			(30)	
		0,01	34,0 ± 0,5	
Spektroskopisch		0,1	(17—19)	
		0,01—0,02	34	
			38—40	
Elektrisch	7	0,75	(30)	F. Horton und A. C. Davies, l. c.
	2	0,024	34	
Spektroskopisch	variabel 1—20		(19 und tiefer) 30—42	
Spektroskopisch	—	0,0173	39	P. Love und D. C. Rose, l. c.
		0,0173	43—44	
Lichtelektrisch	—	—	32,2 ± 0,2	F. L. Mohler, Science **63**, 405, 1926.
			34,8 ± 0,5	
			39,6 ± 0,5	
e/m-Bestimmung nach Smith	—	0,03—0,007	45,3 ± 1,5	H. A. Barton, Phys. Rev. **25**, 469, 1925.

dingungen, vor allem durch die Wahl sehr großer Stromdichten, noch „blaue" Linien beobachtet werden konnten. Sie sind durch die Annahme von kumulativen Effekten gedeutet worden. Von den übrigen spektroskopisch bestimmten Werten beruhen lediglich die von Horton und Davies auf quantitativen Messungen. Ihre Aufnahmen sind indessen nur in Schritten von 2 Volt ausgeführt und durch kumulative Effekte beeinflußt worden, da fast die Hälfte der untersuchten Linien bis fast zu 20 Volt herab sichtbar bleiben.

Zur Vermeidung dieser kumulativen Effekte wählten wir einen Druck von 0,015 mm und eine Stromstärke von 3,5 mA. Der Abstand der Kathode von der Anode betrug etwa $^1/_2$ mm. Die bei verschiedenen Spannungen gemachten Aufnahmen wurden gleich lange exponiert. Die Expositionszeit einer Aufnahme betrug 7 Stunden. Die Schwärzung der aufgenommenen Linien wurde teils mit dem in der vorhergehenden Arbeit von Ende beschriebenen Photometer, teils in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgemessen.

Beim „blauen" Spektrum kam es vor allem auf eine genaue Festlegung des Absolutwertes der Anregungsspannungen an. Der spektroskopische Weg durch Beziehung der Beobachtungsspannungen auf die theoretisch bekannte Anregungsspannung einer Linie des „roten" Spektrums erwies sich angesichts der dazu erforderlichen langen Belichtungs-

zeiten einerseits und der beschränkten Lebensdauer einer Glühkathode andererseits nicht als gangbar. Es wurde daher eine rein elektrische Messungsmethode herangezogen. Die elektrische Messung wurde mit der zu diesem Zwecke gebauten zweiten Röhrentype nach der Methode von Franck und Hertz* ausgeführt. Die für Quecksilber aufgenommene Stromspannungskurve ist in der Fig. 2 dargestellt. Durch den Vergleich des ersten Maximums mit der als bekannt vorausgesetzten ersten Anregungsspannung des Quecksilbers ergab sich die an den Voltwerten anzubringende Korrektur. Die elektrischen Messungen wurden vor und nach den Aufnahmen ausgeführt. Die Ergebnisse beider Messungen wiesen eine Differenz von 0,1 Volt auf. Der größere Wert wurde nach den Aufnahmen beobachtet. Diese Differenz ist auf eine Änderung der Voltaspannung zwischen Kathode und Anode infolge der Verdampfung von Kathodensubstanz zurückzuführen.

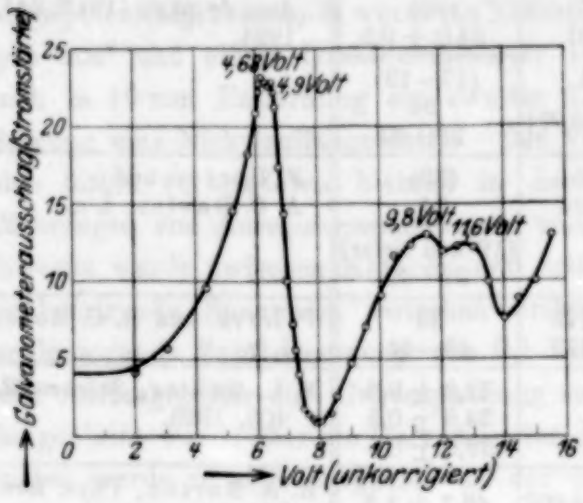


Fig. 2.

Bei allmählicher Steigerung der beschleunigenden Spannung konnten visuell von etwa 35 Volt an zwischen den „roten“ Linien die ersten „blauen“ Linien beobachtet werden. Diese Linien nahmen schnell an Intensität zu, während gleichzeitig viele „rote“ Linien in der Intensität stark zurückgingen, so daß die charakteristischen Gruppen im Blauen und Violetten des „roten“ Spektrums ihr Aussehen völlig veränderten. Die geringe mittlere Dispersion des für die Untersuchung des „blauen“ Spektrums zur Verfügung stehenden Leiss-Spektrographen von 55 Å.-E. pro Millimeter zwischen $\lambda = 4916$ und 4806 Å.-E. und 41 Å.-E. pro Millimeter zwischen $\lambda = 4520$ und 4700 Å.-E., sowie die große Liniendichte im Blauen, gestatteten nur die Untersuchung von isoliert liegenden stärkeren „blauen“ Linien. Die Wellenlängenangaben sind nach Kayser gemacht worden**.

* G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **3**, 45, 1922.
** H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie **5**, 61, 1910.

Es wurden bei verschiedenen, in kleinen Schritten vergrößerten Spannungswerten Spektrogramme aufgenommen, und diese dann photometrisch ausgewertet. Die Ergebnisse sind durch die Kurven der Fig. 3 dargestellt worden; sie geben für die einzelnen Linien den Verlauf der Schwärzung in Abhängigkeit von der beschleunigenden Spannung an. Zur Erhöhung der Genauigkeit der einzelnen Schwärzungspunkte wurden auf einer photographischen Platte stets mehrere Aufnahmen untergebracht, und die letzte Aufnahme einer Platte bei derselben Spannung exponiert wie die erste Aufnahme der folgenden Platte. Bei der Linie $\lambda = 4579$ Å.-E.

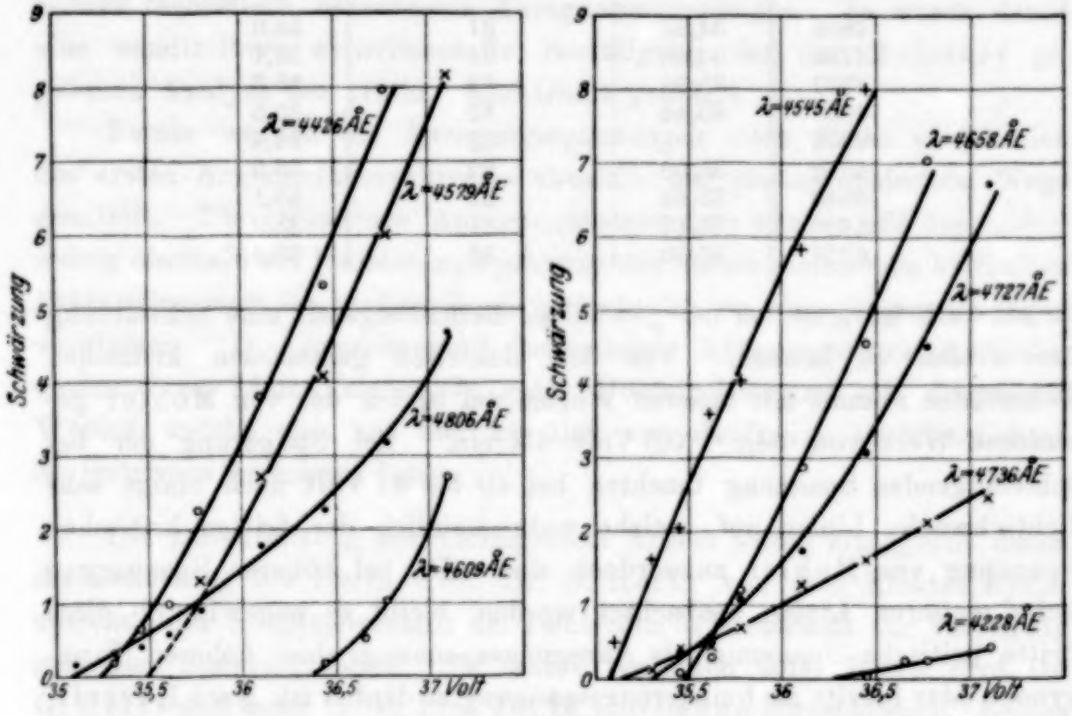


Fig. 3.

konnte die Schwärzung nicht mehr in unmittelbarer Nähe der Anregungsspannung beobachtet werden, da diese Linie hier in der Flanke der Schwärzungskurve der benachbarten Linie $\lambda = 4586$ Å.-E. verschwand. Ihr mutmaßlicher weiterer Schwärzungsverlauf ist deswegen nur durch eine gestrichelte Linie in der Fig. 3 angedeutet worden. Die durch die Schnittpunkte der Schwärzungskurven mit der Abszissenachse bestimmten Anregungsspannungen sind in der Tabelle 4 zusammengestellt und mit den Werten verglichen worden, welche sich aus den Messungen von Horton und Davies ergeben.

Wie die Tabelle 4 zeigt, weisen die Werte von Horton und Davies große Differenzen gegenüber unseren Werten auf. Dagegen kommen

unsere Ergebnisse den Werten nahe, welche sich aus der nach Abschluß des experimentellen Teils der vorliegenden Arbeit veröffentlichten Serienanalyse des Ar II-Spektrums von de Bruin* berechnen lassen. Nur die schwache Linie $\lambda = 4228$ Å.-E. zeigt eine größere Abweichung. Zur Erklärung dieser Tatsache könnte man annehmen, daß die Linie $\lambda = 4228$ Å.-E. unterhalb der von uns beobachteten Anregungsspannung

Tabelle 4.

λ Å.-E.	de Bruin Volt	Horton und Davies Volt	Schulze Volt
4806	34,85	31	35,0
4736	34,88	31	35,1
4727	35,38	32	35,3
4658	35,44	32	35,5
4609	—	32	36,4
4579	35,59	32	35,5
4545	35,44	31	35,1
4426	35,17	31	35,2
4228	35,30	36	36,3

zu schwach war, um bei der gewählten Belichtungszeit eine Schwärzung hervorrufen zu können. Von den elektrisch gemessenen kritischen Potentialen stimmt mit unseren Werten am besten der von Mohler gemessene Wert von $34{,}8 \pm 0{,}5$ Volt überein. Bei Steigerung der beschleunigenden Spannung tauchten bei 40 bis 41 Volt noch einige sehr lichtschwache Linien auf, welche wahrscheinlich der dritten kritischen Spannung von Mohler zuzuordnen sind. Da bei höheren Spannungen keine weiteren Linien beobachtet wurden, bleibt es ungewiß, ob diese dritte kritische Spannung als Anregungsspannung einer höheren Termgruppe oder bereits als Ionisierungsspannung zu deuten ist. Nach Russell, Compton und Boyce ist die Ionisierungsspannung des Ions bei $27{,}82 \pm 0{,}05$ Volt zu suchen; dem entspräche eine Ionisierungsspannung des Ions von 43,51 Volt vom Grundzustand des Atoms aus gerechnet. Aus der Termanalyse von de Bruin berechnet sie sich zu 43,44 Volt

Über die Anregungsfunktion sagen unsere Kurven unmittelbar nichts aus. Zu ihrer Untersuchung hätte, etwa durch Einschaltung eines Stufenabschwächers in den Strahlengang der spektrographischen Anordnung, die Intensität als Funktion der beschleunigenden Spannung ermittelt werden müssen unter Berücksichtigung der Stoßzahl der Elektronen des jeweiligen Geschwindigkeitsintervalls. Die Beantwortung dieser Frage lag indessen außerhalb des Zieles der vorliegenden Arbeit.

* T. L. de Bruin, l. c.

IV. Zusammenfassung.

Es wurde in der vorliegenden Arbeit mit der Methode des Elektronenstoßes das Bogenspektrum und das erste Funkenspektrum des Argons im sichtbaren Gebiet des Spektrums angeregt. Beobachtet wurde auf photographischem Wege das sukzessive Auftreten der einzelnen Linien mit wachsender beschleunigender Spannung. Im Gegensatz zu den Ergebnissen früherer Untersuchungen konnte das Bogenspektrum im sichtbaren und nahen infraroten Spektralgebiet in sieben Stufen angeregt werden. Es ergab sich in allen Fällen Übereinstimmung mit den aus den Serientermen theoretisch berechneten Anregungsspannungen. Es wurde damit eine unmittelbare experimentelle Bestätigung der von Meissner gegebenen Analyse des „roten“ Spektrums geliefert.

Ferner wurden die Anregungsspannungen einer Reihe von Linien des ersten Argonfunkenspektrums ebenfalls auf photographischem Wege ermittelt. Die gefundenen Anregungsspannungen wurden mit den anderweitig oberhalb der Ionisierungsspannung des Atoms gemessenen kritischen Potentialen und den spektroskopisch beobachteten Anregungsspannungen verglichen. Die experimentell bestimmten Anregungsspannungen der untersuchten Linien stehen in guter Übereinstimmung mit denjenigen Werten, welche sich aus den kürzlich von de Bruin veröffentlichten Serientermen berechnen lassen.

Die Durchführung der vorliegenden Arbeit wurde ermöglicht durch die Benutzung des Herrn Prof. Dr. G. Hertz von dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellten Spektrographen. Sie wurde begonnen unter Herrn Prof. Dr. G. Hertz und unter Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann abgeschlossen. Beiden Herren bin ich zu großem Danke verpflichtet. Insbesondere danke ich Herrn Prof. Dr. G. Hertz für die Anregung zu dieser Arbeit und für ihre stete Förderung in ihrem wesentlichen Verlauf herzlichst. Desgleichen möchte ich auch Herrn Privatdozent Dr. W. Hanle für viele wertvolle Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.)

Wärmeeffekte bei der Dehnung von Messingkristallen.

Von **M. Masima** und **G. Sachs** in Berlin-Dahlem.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Mai 1929.)

Die nach geringen Dehnungen eintretenden Temperaturerhöhungen geben ein Maß für die in Wärme umgesetzte Arbeit. Bei jedem Wechsel im Gleitmechanismus wird erheblich mehr Wärme frei als während des Gleitens auf einem Gleitsystem.

Nachdem das Verhalten von Messingkristallen bei plastischer Verformung weitgehend geklärt* und Zusammenhänge zwischen den Gleitvorgängen und den Veränderungen physikalischer Eigenschaften aufgedeckt werden konnten**, entstand auch die Frage nach den Wärmetönungen der einzelnen Phasen des Dehnungsvorganges.

Eine exakte Feststellung der Wärmeeffekte, welche bei der Verformung eines Körperelements entstehen, stößt auf erhebliche Schwierigkeiten, da die Kristalle gerade in den interessanten Augenblicken sich häufig ungleichmäßig dehnen. Ein aufschlußreicher Einblick läßt sich jedoch, wie die mitgeteilten Versuche zeigen, schon gewinnen, wenn in üblicher Weise die Temperaturerhöhung eines Stabes während des Dehnungsvorganges mittels eines oder mehrerer Thermoelemente verfolgt wird. Falls die durch eine schnelle kleine Dehnung (hier 1 bis 4 %) einer größeren Meßlänge (hier 45 bis 70 mm) hervorgerufene geringe Temperatursteigerung (hier einige $^1/_{10}{}^0$) innerhalb kurzer und gleichbleibender Zeit (hier rund 8 sec) mit Hilfe eines empfindlichen Galvanometers festgestellt wird, gibt sie, wie Fig. 1 erkennen läßt, ein einigermaßen klares Bild über die Wärmeeffekte. Um freilich eine sichere Vorstellung von den eigentümlichen Wärmetönungen bei der Dehnung von Messingkristallen zu gewinnen, muß erst ein neuer Weg erschlossen werden.

Sichergestellt ist im wesentlichen der Verlauf der Wärmeentwicklung während des ersten gleichmäßigen Dehnungsstadiums nach Fig. 1. Über der wie früher als Maß der Verformung gewählten Querschnitts-

---

* G. Sachs und H. Shoji, ZS. f. Phys. **45**, 776—796, 1927; M. Masima und G. Sachs, ebenda **50**, 161—186, 1928; Freiherr v. Göler und G. Sachs, ebenda **55**, 581—620, 1929.

** M. Masima und G. Sachs, ebenda **51**, 321—327, 1928; **54**, 666—673, 1929.

änderung ist der auf 1 % Dehnung bezogene Galvanometerausschlag aufgetragen, der während einer kleinen Dehnungsstufe entsteht. Dieser gibt ein Maß für die in der Volumeneinheit erzeugte Wärme pro Dehnungseinheit und kann unmittelbar mit der zur Dehnung erforderlichen Last verglichen werden, die ein Maß für die dabei verbrauchte Arbeit ist.

Beim Gleitvorgang entsteht nun, wie Fig. 1 zeigt, eine Wärmemenge, die zunächt der aufgewandten Arbeit annähernd gleichläuft. Die Messungen an allen Kristallen zeigen jedoch, daß die entwickelte Wärme schneller als proportional mit der Spannung ansteigt. Dies kann nur so gedeutet werden, daß der vom Kristall aufgespeicherte, also nicht in Wärme umgesetzte Energieanteil* zu Beginn größer ist als im weiteren Verlauf des Gleitvorganges.

An einem bestimmten Punkte des Gleitvorganges wird weiterhin, entsprechend Fig. 1, die entwickelte Wärmemenge erheblich größer, als nach dem vorherigen Verlauf zu erwarten war. Diese Überhöhung beträgt schätzungsweise 20 bis 30 %. Da der als innere Energie aufgespeicherte Energieanteil nach den bisherigen Untersuchungen insgesamt nur 5 bis 15 % der Verformungsarbeit ausmacht, ändert sich also dann die Energiebilanz des Verformungsvorganges grundlegend. Eine Energieaufnahme dürfte nunmehr kaum noch stattfinden; es sieht vielmehr danach aus, als ob jetzt mehr Wärmeenergie entsteht, als mechanische Arbeit aufgewandt wird, als ob also die durch die Verformung erhöhte innere Energie des Kristalls wieder abnimmt. Der Grund für diese plötzliche Veränderung der Wärmeentwicklung ist aus den früheren Arbeiten schon

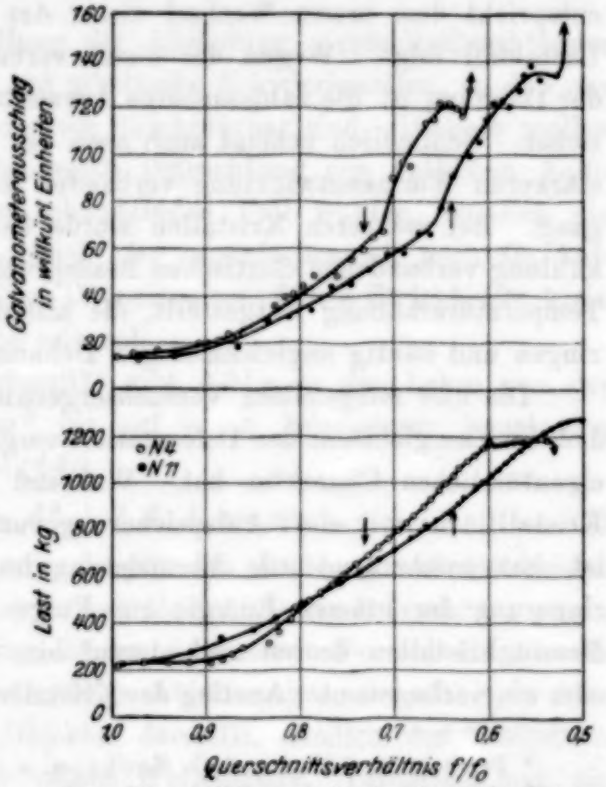


Fig. 1. Wärmeeffekte und Kraftverlauf beim Dehnen von Messingkristallen.

* W. Hort, ZS. d. Ver. d. Ing. **45**, 1831—1837, 1906; Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ingenieurw., Heft 41, 1—53, 1907; W. S. Farren und G. J. Taylor, Proc. Roy. Soc. (A). **107**, 422—451, 1925.

ersichtlich *. Der Kristall hat dann, wie durch den Pfeil in Fig. 1 angedeutet ist, eine Lage (Symmetrale) erreicht, in der zwei Gleitsysteme geometrisch gleichberechtigt sind. Dies hat Störungen der anfänglichen einfachen Gleitung durch Gleitbewegungen auf dem zweiten System zur Folge. In den Lastkurven (Fig. 1) macht sich dieser Vorgang nicht bemerkbar. Dagegen hat er einen maßgebenden Einfluß auf die Veränderung physikalischer Eigenschaften **.

Plötzliche Wärmeentwicklungen, die teilweise einen hohen Betrag erreichten, wurden ferner stets festgestellt, wenn der Gleitvorgang von einem Gleitsystem auf ein anderes überging. In den Lastkurven (Fig. 1) entspricht dem ersten Wechsel dieser Art der scharfe Knick, dem meist Lastabfall folgt. Wegen der damit verbundenen Ungleichmäßigkeit in der Dehnung ist die zahlenmäßige Auswertung der Messungen nicht ganz sicher. Schließlich scheint auch noch der Beginn des Gleitens mit einer stärkeren Wärmeentwicklung verbunden zu sein als der weitere Fortgang. Bei mehreren Kristallen wurde bei Überschreitung der mit Abkühlung verbundenen elastischen Beanspruchung *** eine auffallend starke Temperaturerhöhung festgestellt, die allerdings ebenfalls wegen der geringen und häufig ungleichmäßigen Dehnung nicht ganz gesichert ist.

Die hier mitgeteilten Versuchsergebnisse lassen jedenfalls erkennen, daß die Energiebilanz der Deformationsvorgänge bei Kristallen einen sehr eigentümlichen Charakter hat. Während die reine Gleitung auf einer Kristallfläche mit einer Aufspeicherung von Energie im Gitter verbunden ist, hat anscheinend jede Veränderung im Gleitmechanismus eine Verringerung der inneren Energie zur Folge. Die bisherigen Versuche an Messingkristallen deuten auch darauf hin, daß damit eine Verringerung oder ein verlangsamter Anstieg der Kristallverfestigung verbunden ist ****.

---

* Freiherr v. Göler und G. Sachs, a. a. O.

** M. Masima und G. Sachs, a. a. O.

*** E. Rasch, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. 1908, S. 210—220; Mitt. Int. Verb. Mat.-Prüf. 1, Ber. VII, 3, 1909; T. R. Lawson und J. A. Capp, ebenda 2, Ber. IX, 8, 1922, II.

**** Freiherr v. Göler und G. Sachs, a. a. O.

Über ein Beleuchtungsdiagramm zur Darstellung optischer Äquivalenzen.

Von **H. Siedentopf** in Jena.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Mai 1929.)

Als Folgerung aus der Abbeschen Lehre von der mikroskopischen Bildentstehung lassen sich die Fälle der optischen Äquivalenz bei der Abbildung eines Doppelspaltes für weit geöffnete beliebig gerade und schiefe Beleuchtung in ein Beleuchtungsdiagramm als quadratisches Liniensystem eintragen.

Die theoretische Behandlung der Abbildung nichtselbstleuchtender Objekte stößt im allgemeinen auf erhebliche Schwierigkeiten, so daß nur besonders einfache Fälle rechnerisch durchführbar sind. Deshalb wollen wir als Beispiel für die nachfolgende Betrachtung von optischen Äquivalenzen nur einen leicht zu behandelnden Fall wählen, nämlich die Abbildung des Doppelspaltes. Auch hier vereinfachen wir noch die Aufgabe durch die spezielle Wahl des Doppelspaltes, dessen Strichbreite klein gegen den Abstand der Striche sein soll.

Für den Verlauf der Intensität gibt Abbe in der Lehre von der Bildentstehung im Mikroskop* bis auf einen belanglosen konstanten Faktor den Ausdruck [Formel (44)]

$$i = A_1^2 + A_2^2 + 2 A_1 A_2 \cos \pi n a_k. \tag{1}$$

Hierin bedeuten A_1 und A_2 die Amplituden in bezug auf die beiden Spalte, $a_k = \sin u$ gibt in Aperturmaß die Schiefe der Beleuchtung gegen die optische Achse. Wir haben in der Abbeschen Formel die für die nachfolgende Behandlung zweckmäßige Abkürzung n eingeführt, welche ein Maß für die Größe des Objektes darstellt, nämlich das Verhältnis des Abstandes der Spalte zur halben Wellenlänge. Integriert man die Formel (1) über einen Bereich der Beleuchtung (in Aperturmaß) von $a_k - \delta$ bis $a_k + \delta$, worin δ durchaus nicht klein zu sein braucht, so folgt**

$$J = 2\,\delta\,(A_1^2 + A_2^2 + 2\,A_1 A_2\,B), \tag{2}$$

wo

$$B = \frac{\sin \pi n \delta \,.\, \cos \pi n a_k}{\pi n \delta}. \tag{3}$$

---

* Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1910.

** Eine analoge Formel ist auf anderem Wege schon abgeleitet von C. Lakeman und J. Th. Groosmuller, Über mikroskopische Abbildungserscheinungen. ZS. f. Phys. **53**, 580, 1929.

Wir sehen aus dem Ausdruck für J, daß die Intensität im allgemeinen auch durch das letzte Glied, das den Beleuchtungsfaktor B enthält, beeinflußt wird, daß dieser Einfluß aber je nach der Wahl der Größe des Objektes n, der Schiefe der Beleuchtung a_k und des Bereichs der Beleuchtung δ verschieden ausfällt. Insbesondere erkennt man, daß B für gewisse Werte der Schiefe der Beleuchtung und des Bereichs der Beleuchtung verschwindet, welche Werte die Fälle der Äquivalenz der Abbildung des Nichtselbstleuchters mit der Abbildung eines Selbstleuchters liefern. Die Abbildung wird in diesen besonderen Fällen quasi-inkohärent. B wird auch verschwinden, wenn das Objekt unendlich groß wird, weil n im Nenner auftritt. Es muß aber bemerkt werden, daß für diesen Fall die Ableitung der Formel (1) nicht mehr gültig ist, die ausdrücklich kleine Dimensionen im Objekt gegenüber der Brennweite des Objektivs voraussetzt. Bezeichnen wir mit h eine beliebige ganze Zahl, so liegen die Nullstellen von B bei

$$\pm \delta = h/n, \tag{4}$$

gleichgültig, welche Schiefe a_k der Beleuchtung gewählt wird, und bei

$$\pm a_k = (2h - 1)/2n, \tag{5}$$

einerlei, wie groß der Bereich δ der Beleuchtung ist. Beide Perioden sind gleich groß.

Wir können nun die doppelt unendliche Mannigfaltigkeit der möglichen Beleuchtungen in ein Beleuchtungsdiagramm eintragen (Fig. 1), dessen Ordinate durch die mögliche Schiefe a_k der Beleuchtung und dessen Abszisse durch die möglichen Bereiche δ der Beleuchtung, beide in Aperturmaß, gegeben sind. Wir erhalten dann ein quadratisches System von Äquivalenzlinien in diesem Beleuchtungsdiagramm.

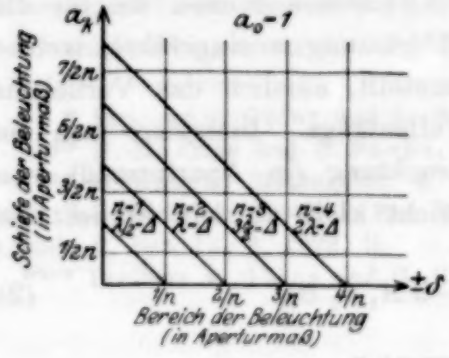


Fig. 1.

Es kommen nun für ein gegebenes Objekt nicht alle diese Äquivalenzlinien vor, sondern nur ein Teil. Wir erleichtern uns die Übersicht, wenn wir ein Objektiv von der Apertur $a_0 = 1$ annehmen und festsetzen, daß wir nur bei Hellfeldbeleuchtung bleiben wollen; dann begrenzen die in der Figur schräg verlaufenden Linien in Verbindung mit den Koordinatenachsen den in Betracht kommenden Bereich, der also durch die Größe des Objekts bestimmt wird. Würden wir übrigens auch Dunkelfeldbeleuchtung

zulassen, dann müßten wir die schrägen Linien nicht unter 45°, sondern unter einem anderen Winkel ziehen. Eine andere Wahl der Apertur des Objektivs würde eine Parallelverschiebung der schrägen Linien bewirken.

Wir erkennen sofort, daß gegenüber der zweifach unendlichen Mannigfaltigkeit der möglichen Punkte nur eine einfach unendliche Mannigfaltigkeit der Äquivalenzpunkte auftritt. Wir sehen weiter, daß die Vergrößerung des Bereichs der Beleuchtung periodisch durch die Äquivalenzen und durch die Maxima der Nichtäquivalenzen hindurchführt. Beschränken wir uns z. B. auf die meist übliche zentrische Beleuchtung ($a_k = 0$), so haben wir gegenüber der einfach unendlichen Mannigfaltigkeit der Nichtäquivalenzen nur eine abzählbare Anzahl von Äquivalenzen, nämlich so viele Werte $\delta = h/n$, als von der betreffenden schrägen Linie auf der Abszisse abgegriffen werden. Diese Zahl ist gleich der größten ganzen Zahl, die in dem Werte von n enthalten ist. Wenn wir also die spaltförmige Blende unter dem Kondensor des Mikroskops, z. B. in zentrischer Stellung, allmählig öffnen, so erhalten wir bei $\delta = 1/n$ den ersten Äquivalenzpunkt. Weiter kommen wir nicht, wenn $n = 1$ ist. Ist n aber $= 2$, so erhalten wir bei weiterer Öffnung der Blende als $\delta = 1/n$ wieder Nichtäquivalenz, welche zu einem Maximum bei einem Werte von $\delta = 1{,}5/n$ ansteigt; erst bei der Blendenöffnung $\delta = 2/n$ kommt es wieder zur Äquivalenz usw.

Stellen wir andererseits die spaltförmige Blende exzentrisch und wählen die Schiefe, z. B. $a_k = 1/2\,n$, so erhalten wir bei jeder beliebigen Öffnung der Blende Äquivalenz, insbesondere also auch bei engster Blendenöffnung.

Wählen wir aber z. B. die Schiefe der Beleuchtung $a_k = 1/n$, so gibt es außer den Werten $\delta = h/n$ keine Öffnung der Blende, bei welcher Äquivalenz auftritt, und dies gilt auch bei allen anderen Fällen der Schiefe der Beleuchtung, wo a_k von $(2\,h - 1)/2\,n$ verschieden ist.

Wir ersehen aus dieser sehr einfachen Betrachtung mit Hilfe des Beleuchtungsdiagramms, daß bei der mikroskopischen Abbildung auch mit beliebig weiter und beliebig schiefer Beleuchtung die Fälle der Äquivalenz gegenüber dem allgemeinen Falle der Nichtäquivalenz nach Abbe zurücktreten, und daß auch die Äquivalenzen keinen Widerspruch mit der Abbeschen Lehre bilden, sondern in einfacher Weise für den Fall des Doppelspaltes aus ihr abzuleiten sind. Für den Fall $\delta = 0$ hat sie übrigens Abbe schon selbst angegeben (l. c. S. 56 oben).

Für die Fälle der Praxis kann man den Äquivalenzbereich erweitern, wenn man in Betracht zieht, daß auch in unmittelbarer Nähe der Äquivalenzlinien der Wert des Beleuchtungsfaktors noch wenig von Null abweicht, wir können also an Stelle der Äquivalenzlinien mit genügender Annäherung auch schmale Streifen setzen, deren Breite in der Nähe des Koordinatenursprungs klein gegenüber der Länge einer halben Quadratseite, also klein gegen $1/2\,n$ bleiben muß und sich mit wachsendem δ proportional verbreitert, weil δ im Nenner auftritt.

Für $n < 1$ kommen wir unter der angegebenen Voraussetzung ($a_0 = 1$) in den ultramikroskopischen Bereich. Die erste schräge Linie, die in diesem Falle die möglichen Beleuchtungen im Diagramm begrenzt, rückt weiter nach links, so daß wir bei zentrischer Beleuchtung, auch wenn sie bis zur Öffnung des Objektivs ausgedehnt wird, überhaupt keine Äquivalenz mehr erhalten. Außerdem steigt für den Intensitätsausdruck der Einfluß des Beleuchtungsfaktors, weil n im Nenner auftritt.

Bekanntlich hat Mandelstam* schon darauf aufmerksam gemacht, daß bei weit geöffneter Beleuchtung von groben Strukturen Äquivalenz auftreten müsse. Diese qualitative Aussage können wir in unserem Beispiel quantitativ fassen. Setzen wir für eine bestimmte Bildkoordinate

$$A_1 = A_2 = A,$$

so können wir schreiben:

$$J = 4\,\delta\,A^2\,(1 + B).$$

Das für die Nichtäquivalenz charakteristische Glied B nimmt für gerade Beleuchtung ($a_k = 0$) die einfache Form an

$$B_{(a_k = 0)} = \frac{\sin x}{x},$$

wo $x = \pi\,n\,\delta$. Statt der relativen Größe n des Objektes wird eine reduzierte relative Größe $n\,\delta$ maßgebend, nämlich die in halben Wellenlängen gemessene Größe der Projektion auf einen Grenzstrahl der Beleuchtung.

Die ersten 17 Maxima und Minima der Funktion $\frac{\sin x}{x}$ hat Lommel** berechnet. Mit Hilfe dieser Werte können wir angeben, wann in unserem Beispiel des Doppelspaltes die Äquivalenz aus praktischen Gründen eintritt. Sollen Intensitätsunterschiede, die kleiner als 21,7 %

* L. Mandelstam, Zur Abbeschen Theorie der mikroskopischen Bilderzeugung. Ann. d. Phys. **35**, 881, 1911.

** E. Lommel, Die Beugungserscheinungen geradlinig begrenzter Schirme. Abhandlung Münchener Akademie 1886, S. 651.

sind, nicht beachtet werden, so kann man von praktischer Äquivalenz bereits sprechen, wenn $n\delta$ größer als $4{,}49/\pi$ ist (zweiter Extremwert). Legt man die Grenze der Intensitätsunterschiede tiefer, etwa bis 1,9 %, dann tritt praktische Äquivalenz ein, wenn $n\delta$ größer als $51{,}8/\pi$ ist (17. Extremwert).

Wir sehen, wie sich auf der Abszissenachse des Beleuchtungsdiagramms die Nichtäquivalenzen in Äquivalenzen verwandeln, wenn wir von sehr feinen zu weniger feinen und groben Doppelspalten übergehen. Umgekehrt gewinnen die Nichtäquivalenzen eine um so größere Bedeutung, zu je feineren Doppelspalten wir übergehen, und im Ultramikroskopischen können die Äquivalenzen vollkommen verschwinden. Übertragen wir den Begriff des Ultramikroskopischen auf die reduzierte relative Größe des Doppelspaltes, dann verstehen wir ohne weiteres, wie bei gerader enger Beleuchtung die Äquivalenzen unbeachtlich werden, da die reduzierte relative Größe des Doppelspaltes wegen der Kleinheit von δ ultramikroskopisch wird.

Jena, Pfingsten 1929.

Über die *M*-Serie des Rheniums.

Von **Ernst Lindberg** in Upsala.

(Eingegangen am 1. Juni 1929.)

Einige neue Linien der *M*-Serie des Elements Rhenium sind ausgemessen worden.

Das Element Rhenium (75), von W. und I. Noddack entdeckt, ist der Gegenstand mehrerer röntgenspektroskopischen Untersuchungen gewesen. Besonders ist die *L*-Serie durch eine Reihe von Untersuchungen von O. Berg und I. Tacke*, H. Beuthe** und I. Wennerlöf*** erforscht worden.

In meiner Untersuchung über die *M*-Serie**** konnte ich betreffend Rhenium nur die Wellenlängen der Linien M_α und M_β, 6715 bzw. 6491 X-E., mitteilen, weil der Antikathodenstoff, der mir zur Verfügung stand, einen zu geringen Gehalt an Rhenium hatte, als daß die Spektren der schwächeren *M*-Linien erhalten werden konnten.

In einer späteren Mitteilung hat H. Beuthe† eine vollständige Durchmusterung der *L*-Emissionsspektren und *L*-Absorptionsspektren des Elements Rhenium publiziert und dazu auch die Wellenlängen der drei stärksten *M*-Linien, M_α, M_β und M_γ, angegeben. Während der Wellenlängenwert der M_β-Linie mit dem oben erwähnten 6491 X-E. vollständig übereinstimmt, weicht der Wert der M_α-Linie von dem meinigen ab. Die Wellenlänge der M_α-Linie wird nämlich zu 6708 X-E. angegeben. Diese Verschiedenheit wird wahrscheinlich dadurch erklärt, daß Beuthe für die Bezugslinie W M_β mit einem zu niedrigen Wellenlängenwert, 6733 X-E., gerechnet hat.

Bei meiner oben erwähnten Untersuchung der *M*-Serie der schweren Elemente erhielt ich die Wellenlänge 6741 X-E. der M-β-Linie des Elements Wolfram. Die Bestimmung wurde mit einem Siegbahnschen Vakuumspektrographen unter Verwendung von Gipskristall ausgeführt. Bei der Berechnung der Wellenlänge wurde Hjalmars Wert der Gitterkonstante des Gipses, $\log 2d = 4{,}180\,56$, angewandt. Gemäß einer

* O. Berg und I. Tacke, Die Naturwissensch. **13**, 567, 1927.
** H. Beuthe, ZS. f. Phys. **46**, 873, 1928.
*** I. Wennerlöf, ebenda **47**, 422, 1928.
**** E. Lindberg, ebenda **50**, 82, 1928.
† H. Beuthe, ebenda **50**, 762, 1928.

neueren Bestimmung von A. Larsson* ist $\log 2d = 4{,}180\,646\,4$. Wird die Wellenlänge der M_β-Linie des Wolframs mit Anwendung dieses letzteren Wertes nachgerechnet, so erhält man $\lambda = 6742{,}6 \pm 0{,}5$ X-E.

Mit einem Hochvakuumpräzisionsspektrographen vom Siegbahntypus und unter Verwendung eines Glimmerkristalls, $\log 2d = 4{,}297\,873\,1$**, habe ich später die Wellenlänge der W M_β-Linie zu $6742{,}3 \pm 0{,}5$ X-E. bestimmt.

Da die Entdecker des Elements Rhenium Antikathodenstoff von höherem Rheniumgehalt freundlichst zur Verfügung gestellt haben, ist es mir gelungen, noch einige Linien in der M-Serie des Rheniums auszumessen.

Die Untersuchung wurde mit einem Hochvakuumpräzisionsspektrographen und mit Glimmerkristall ausgeführt. Bei der Aufnahme der Spektrogramme wurde eine Indexmethode benutzt. Die Nullage des Index wurde durch eine Aufnahme der K K_β-Linie bestimmt: $\lambda = 3446{,}79$ X-E.***.

Die $M_V\,N_{VII}$- und $M_{IV}\,N_{VI}$-Linien wurden auf dem Komparator auf 0,01 mm genau, die übrigen Linien mit Zeißglasskale auf 0,05 mm genau ausgemessen. Die Genauigkeit der λ-Werte beträgt also $\pm 0{,}5$ bzw. ± 3 X-E.

Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Φ bezeichnet die Lage des Index, a (in mm) ist der Abstand auf der Platte zwischen

Tabelle 1. Die M-Serie des Rheniums.

Platte	Linie	Φ	a mm	$\Delta\varphi$	φ	λ X-E.	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
4	$M_{III}\,N_V$	34° 17,9′	+ 0,30	+ 0° 7,4′	17° 12,6′	5875	155,1	12,45
4	$M_{III}\,N_{IV}$	34 17,9	+ 0,95	+ 0 23,4	17 20,6	5919	154,0	12,41
1	$M_{IV}\,N_{VI}$	39 29,9	− 3,24	− 1 19,9	19 5,0	6491	140,4	11,85
2	$M_{IV}\,N_{VI}$	38 9,9	± 0	± 0	19 4,9	6491	140,4	11,85
3	$M_{IV}\,N_{VI}$	38 7,9	+ 0,08	+ 0 2,0	19 4,9	6491	140,4	11,85
1	$M_V\,N_{VII}$	39 29,9	+ 0,09	+ 0 2,2	19 46,0	6715	135,7	11,65
3	$M_V\,N_{VII}$	38 7,9	+ 3,42	+ 1 24,4	19 46,1	6715	135,7	11,65
6	$M_{IV}\,N_{III}$	48 57,9	− 0,1	− 0 2,5	24 27,7	8222	110,8	10,53
6	$M_V\,N_{III}$	48 57,9	+ 5,95	+ 2 26,8	25 42,3	8612	105,8	10,29
5	$M_V\,N_{III}$	51 17,9	+ 0,25	+ 0 6,2	25 42,0	8611	105,8	10,29
6	$M_{IV}\,N_{II}$	48 57,9	+ 6,5	+ 2 40,3	25 49,1	8647	105,4	10,27
5	$M_{IV}\,N_{II}$	51 17,9	+ 0,8	+ 0 19,7	25 48,8	8646	105,4	10,72

* A. Larsson, Experimentelle Untersuchungen über die Dispersion der Röntgenstrahlen, S. 50. Diss. Upsala 1929.

** A. Derselbe, l. c., S. 51.

*** Derselbe, ebenda S. 51 (Zusatz).

der Linie und dem Index, mit +, wenn die Linie auf der langwelligen Seite des Index, mit —, wenn sie auf dessen kurzwelliger Seite liegt. $\Delta\varphi$ ist der Winkelwert, der dem Abstand a entspricht. (Der Radius des Spektrographen war 139,30 mm.) Der Winkel φ, der der ausgemessenen Linie entspricht, ist dann gleich $^1/_2$ $(\Phi \pm \Delta\varphi)$.

Bei der Aufnahme der Re $M_{III}\,N_I$-Linie wurden starke K-Linien von Silicium auf den Platten erhalten. Diese Re-Linie scheint mit der Si $K_{\alpha'}$-Linie zusammenzufallen.

Meinem hochgeehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Manne Siegbahn möchte ich hier für sein hilfreiches Interesse meinen herzlichsten Dank sagen.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1929.

Nachweis von Atomtrümmern durch Messung der Ionisation eines einzelnen H-Strahls.

Von **G. Hoffmann** und **H. Pose** in Halle.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1929.)

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Methode zum Nachweis von Atomtrümmern mit Hilfe des Duantenelektrometers in Verbindung mit einer geeigneten Ionisationskammer beschrieben. Der Nachweis der Atomtrümmer geschieht durch Messung der von einem einzelnen H-Strahl erzeugten Ionenmengen. Es werden Messungen an H-Teilchen, die durch die α-Strahlen von Polonium aus Aluminium ausgelöst werden, mitgeteilt und an Hand dieser die Brauchbarkeit der Methode zur Messung von Atomtrümmern nachgewiesen.

Einleitung. Der Nachweis einzelner α-Teilchen durch die von ihnen erzeugten Ionenmengen ist durch die folgenden elektrischen Methoden möglich: mit dem Geigerschen Spitzenzähler, verbunden mit einem Elektrometer, dessen Ausschläge registriert werden, mit dem Röhrenelektrometer und der Verstärkeranordnung von Greinacher und mit dem Duantenelektrometer, das infolge seiner hohen Ladungsempfindlichkeit die von einem einzelnen α-Teilchen erzeugten Ionenmengen direkt zu messen gestattet. Diese Methoden sind zum Nachweis der bei der Atomzertrümmerung auftretenden H-Strahlen ausgearbeitet worden, und zwar der Geigersche Spitzenzähler von Bothe und Fränz*, die Verstärkeranordnung mit wesentlichen Verfeinerungen von Ortner und Stetter**. In der vorliegenden Arbeit wird die Brauchbarkeit des Duantenelektrometers für die gleiche Aufgabe untersucht.

Die Ionisationskammer. Das Hauptaugenmerk war zu richten auf die Konstruktion einer geeigneten Ionisationskammer. Verbindet man das System des Elektrometers mit der Auffangelektrode in einem mit Gas gefüllten Ionisationsraum, so wird das System langsam aufgeladen durch die von der eintretenden β- und γ-Strahlung erzeugten Ionen, das Elektrometer zeigt eine gleichmäßige Bewegung, die sich durch eine weiter unten angegebene Anordnung kompensieren läßt. Tritt ein α-Teilchen in die Kammer ein, so zeigt das Elektrometer einen stoßartigen Ausschlag, dessen Größe bei gegebener Empfindlichkeit von der Anzahl der abgeschiedenen Ionen abhängt. Bei der Messung von H-Teilchen ist dafür zu sorgen, daß die Größe des Einzeleffektes genügend genau gemessen werden kann. Dazu wurde das Elektrometer auf eine Empfindlichkeit

* W. Bothe und H. Fränz, ZS. f. Phys. **43**, 456, 1927; **49**, 1. 1928.
** G. Ortner und G. Stetter, ebenda **54**, 449, 1929.

von etwa 3000 Elementarquanten pro Millimeter eingestellt. Um einen Ausschlag von 5 mm zu erhalten, muß dann der Weg der H-Teilchen in der Kammer so lang sein, daß 15000 Ionen erzeugt werden. Bei Kohlensäure als Füllgas für die Kammer bildet ein α-Teilchen von Polonium längs eines Weges von 1 cm etwa 57000 Ionen.

Ein H-Teilchen, dessen Ionisierung pro Längeneinheit etwa viermal kleiner ist, würde etwa 14000 Ionen erzeugen. Da die genauen Ionenzahlen für die H-Teilchen als Funktion der Geschwindigkeit nicht genügend bekannt sind und es sich hier nur um eine Überschlagsrechnung handelt, wurde der Weg zu 15 mm gewählt.

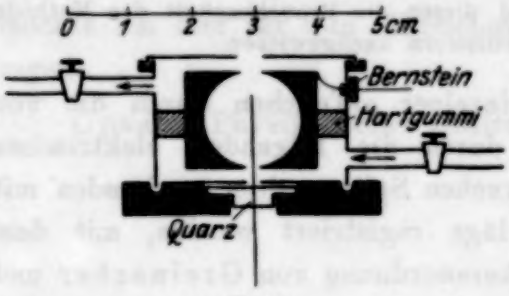


Fig. 1.

Ferner muß die Ionisationskammer in möglichst hohem Grade frei sein von radioaktiver Verseuchung. Jedes Metall und jedes Gas hat einen gewissen Radiumgehalt. Ist die Zahl der durch den Radiumgehalt bedingten α-Teilchen nicht klein gegen die Zahl der zu untersuchenden Teilchen, so kann dadurch eine erhebliche Unsicherheit der Ergebnisse herbeigeführt werden; denn die gesuchte Zahl der H-Teilchen ist nur aus Differenzmessungen mit und ohne Präparat zu ermitteln. Ist diese Differenz nicht groß gegen die statistische Schwankung der Teilchenzahl, dann bleibt die Zahl der H-Teilchen unsicher.

Wenn es auch möglich ist, durch Häufung der Beobachtungen die statistische Schwankung klein zu machen, so wird man doch immer bestrebt sein, im Interesse der Arbeitsersparnis die störende Ionisation möglichst auszuschalten. Dies ist besonders wichtig, weil die stündlich beobachtbare Teilchenzahl begrenzt ist; die obere Grenze liegt bei etwa 30 Teilchen pro Stunde.

Wird die Teilchenzahl noch größer, so ist die Deutung durch gleichzeitiges Auftreten zweier Teilchen während der Einstellzeit des Elektrometers erschwert.

Fig. 1 zeigt die Ionisationskammer in ihrer endgültigen Form. Der Ionisationsraum besteht aus einer zweiteiligen Kupferhohlkugel von 15 mm Durchmesser. Der Kupferzylinder, aus dem die Hohlkugel herausgedreht ist, wird seitlich durch einen Hartgummiring an einem Messingzylinder gehalten, der seinerseits auf einer Grundplatte von 5 mm starkem Messing aufgelötet ist. In der mittleren Bohrung der Grundplatte ist

ein Quarzkörper eingekittet, durch den hindurch die Auffangelektrode geführt ist, die durch die untere Bohrung des Kupferzylinders in die Hohlkugel bis zur Höhe von $^3/_5$ ihres Durchmessers hineinragt. Die untere Bohrung des Kupferzylinders hat 3 mm, die obere 4 mm Durchmesser.

Der äußere Messingzylinder hat seitlich zwei Rohransätze und ist oben verschlossen durch eine Messingplatte, die in der Mitte ein Loch von 4 mm Durchmesser hat, durch das die zu untersuchende Strahlung in die Ionisationskammer hineingelangt.

Meßanordnung. Fig. 2 zeigt die Schaltung des Elektrometers mit der Ionisationskammer. Die Anordnung ist im wesentlichen so, wie sie von dem einen von uns beschrieben worden ist *. Das Elektrometersystem ist mit der Auffangelektrode der Ionisationskammer durch ein evakuiertes Zwischenstück verbunden. Das Vakuum in dem Zwischenstück wurde durch eine dauernd langsam rotierende Gaedesche Quecksilberpumpe hergestellt. In dem Zwischenstück befindet sich der Influenzierungskondensator *I*. Alle Isolatoren waren gut metallisch abgedeckt, um undefinierte Feldverhältnisse in der Nähe der Isolatoren zu vermeiden.

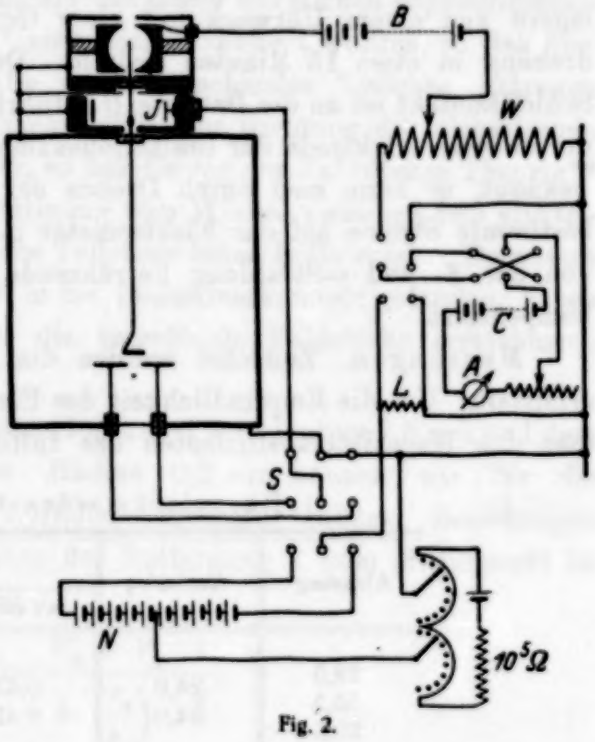


Fig. 2.

In der Nullstellung liegen die beiden Duanten und der Influenzierungskondensator auf dem Potential 0. Durch eine elektromagnetische Druckknopfsteuerung wird das bisher geerdete System frei gemacht und die dreiteilige Wippe *S* umgeschlagen. Nun liegt an den Duanten die Spannung von 12 Cadmium-Normalelementen *N*. Das Potential von *N* gegen Erde ist durch einen Zweikurbelwiderstand einstellbar. Dieser Widerstand wird so einreguliert, daß sich bei Beginn der Messung das Elektrometer an

* G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **80**, 779, 1926.

passender Stelle der Skale einstellt. Der Influenzierungskondensator liegt über einem Normalwiderstand von 1 Ohm an Erde. Durch diesen Widerstand kann ein durch einen Kurbelwiderstand regulierbarer Strom geschickt, und somit auf dem Elektrometer eine bekannte Ladung influenziert werden. Die an der Ionisationskammer liegende Spannung ist bestimmt durch die Spannung der Akkumulatorenbatterie (100 Volt) und den Walzenwiderstand *W*. Die Walze *W* wird durch eine Akkumulatorenbatterie über eine Wippe und einen Umschalter mit Strom versorgt. Dieser Strom wird durch einen Dekaden-Kurbelwiderstand auf einem mit einem Präzisionsmilliamperemeter *A* gemessenen Wert festgehalten. Der Widerstand der Serpentinwalze (300 Ω) besteht aus 60 m Draht, der in 100 Windungen um die Walze gelegt ist. Die Walze wird in Kugellagern von einem Uhrwerk mit einer Geschwindigkeit von einer Umdrehung in etwa 15 Minuten gedreht. Der sehr sorgfältig ausgeführte Schleifkontakt ist an die Batterie *B* geführt. Ist der Kapazitätskoeffizient der äußeren Elektrode der Ionisationskammer gegen die Auffangelektrode bekannt, so kann man durch Drehen der Walze mittels des Uhrwerks bestimmte Ströme auf das Elektrometer influenzieren. Hiermit wird die von der β- und γ-Strahlung herrührende Aufladung des Elektrometers kompensiert.

Messungen. Zunächst wurden die Konstanten des Elektrometers ermittelt. Um die Empfindlichkeit des Elektrometers zu bestimmen, muß man den Kapazitätskoeffizienten des Influenzierungskondensators gegen

Influenziert werden 10,98 mV cm.

Ablesung	Ausschlag	Empfindlichkeit	
		mV cm/mm	E.-Q./mm
29,5			
53,5	24,0	0,457	3185
29,5	24,0	0,457	3185
75,6			
99,9	24,3	0,452	3150
120,5			
145,6	25,1	0,438	3065
155,3			
182,8	27,5	0,399	2785
		Mittel:	3123

das System kennen. Er wurde ermittelt durch Vergleich mit einem Thomsonschen Schutzringkondensator und ergab sich zu 0,494 $\mu\mu$ Farad. Die Empfindlichkeit des Elektrometers wird jetzt so bestimmt, daß man mit Hilfe der Batterie *C* einen an dem Milliamperemeter *A* ablesbaren

Strom durch den Normalwiderstand L schickt. L ist durch die Wippe S verbunden mit dem Influenzierungskondensator I, und man kann nun durch Kommutieren des Stromes durch L eine bestimmte Ladung auf dem System influenzieren und durch Ablesen des zugehörigen Elektrometerausschlags die Empfindlichkeit ermitteln. Die folgende Tabelle zeigt die Messung der Empfindlichkeit. An verschiedenen Punkten der Skale wurde dieselbe Ladung influenziert und die Empfindlichkeit in Elementarquanten pro Millimeter Ausschlag berechnet, wobei 1 mV $\mu\mu$ F $= 10^{-15}$ Coulomb $= 6285$ E.-Q., 1 mV cm $= 6984$ E.-Q. ist.

Die mittlere Ladungsempfindlichkeit beträgt demnach 3123 E.-Q. pro Millimeter.

Die Frage der Sättigung für die von einem α-Teilchen abgeschiedenen Ionenmengen ist von Ziegert* eingehend diskutiert worden, so daß hier ein paar Zeilen genügen. Die zu untersuchenden Teilchen gelangen nahezu alle unter demselben Winkel (90°) zur Richtung des elektrischen Feldes in die Ionisationskammer, so daß die von der Jaffé'schen Theorie** geforderte Abhängigkeit der Sättigung vom Winkel zwischen dem elektrischen Felde und der Richtung des Teilchens keine Rolle spielt. Da unsere Teilchen alle unter nahezu 90° in die Ionisationskammer gelangen, haben wir immer den höchsten für die betreffende Feldstärke erreichbaren Sättigungsgrad.

Bei der von uns verwandten Hohlkugel vom Radius 7,5 mm und dem zylindrischen Auffänger vom Radius 0,2 mm können wir für die Äquatorialzone die für einen Zylinderkondensator gültigen Beziehungen anwenden. In einem Punkte von der Entfernung X vom Mittelpunkt ist die Feldstärke F gegeben durch

$$F = \frac{V_2 - V_1}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \cdot \frac{1}{x},$$

wo V_2 das Potential des äußeren Zylinders vom Radius r_2, V_1 das des inneren Zylinders vom Radius r_1 ist. Für unseren Fall erhalten wir in einer Entfernung von 2 mm vom Mittelpunkt und bei einer angelegten Spannung von 100 Volt

$$F = \frac{100}{3{,}624} \cdot \frac{1}{x} \text{ Volt/mm},$$

$$F = 138 \text{ Volt/cm}.$$

* Hans Ziegert, ZS. f. Phys. **46**, 668, 1928.
** G. Jaffé, Ann. d. Phys. **42**, 303, 1913.

Aus der Theorie von Jaffé, die bei diesen Feldstärken mit den Messungen von Moulin* gut übereinstimmt, folgt für diese Feldstärke eine Sättigung von etwa 90%, die mit zunehmender Feldstärke nur langsam ansteigt.

Bei den folgenden Messungen wurde die Bewegung des Elektrometers photographisch registriert auf einer Trommel von etwa 50 cm Umfang, die durch ein Uhrwerk in vier Stunden einmal herumgedreht wurde.

Zunächst wurde eine Reihe von Messungen angestellt, um die Zahl der von der natürlichen Verseuchung herrührenden Teilchen festzustellen. Die Ionisationskammer wurde oben verschlossen und Kohlensäure in einem langsamen Strome von einigen Kubikmillimetern pro Sekunde hindurchgeleitet. Diese Messungen, die während der späteren Beobachtungen zwischendurch immer wieder angestellt wurden, um zu prüfen, ob sich in dem Verseuchungszustand etwas geändert hatte, ergaben eine Teilchenzahl von 1,22 pro Stunde. Die Teilchen wurden ausgemessen und nach ihren Ionenmengen in Klassen zu je 10000 Ionen eingeteilt. Fig. 3 zeigt eine solche Statistik über 197 Teilchen. Als Ordinaten wurden die Zahlen der Teilchen pro Stunde, als Abszissen die Ionenmengen aufgetragen.

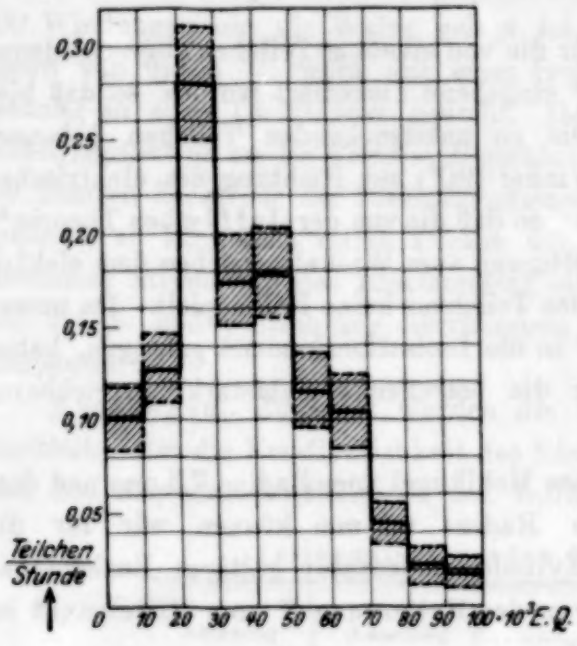


Fig. 3.

Weiter sind eingezeichnet die mittleren relativen Schwankungen der Teilchenzahlen, die gegeben sind als $1/\sqrt{m}$, wo m die mittlere Zahl der beobachteten Teilchen ist.

Nun wurde die Ionisationskammer verschlossen mit einer dünnen Metall- oder Glimmerfolie, über die ein mit einer Al-Folie von 30 μ Dicke bedecktes Poloniumpräparat gebracht wurde. Die Registrierkurven ergaben eine große Anzahl Teilchen von Ionenmengen zwischen 5000 und 20000. Fig. 4 zeigt die Photographie eines Registrierblattes, auf dem neben der großen Anzahl kurzer Teilchen die langen Teilchen, die von der natürlichen Verseuchung herrühren, zu erkennen sind. Die Teilchen

* M. Moulin, Ann. chim. phys. **21**, 26, 1911.

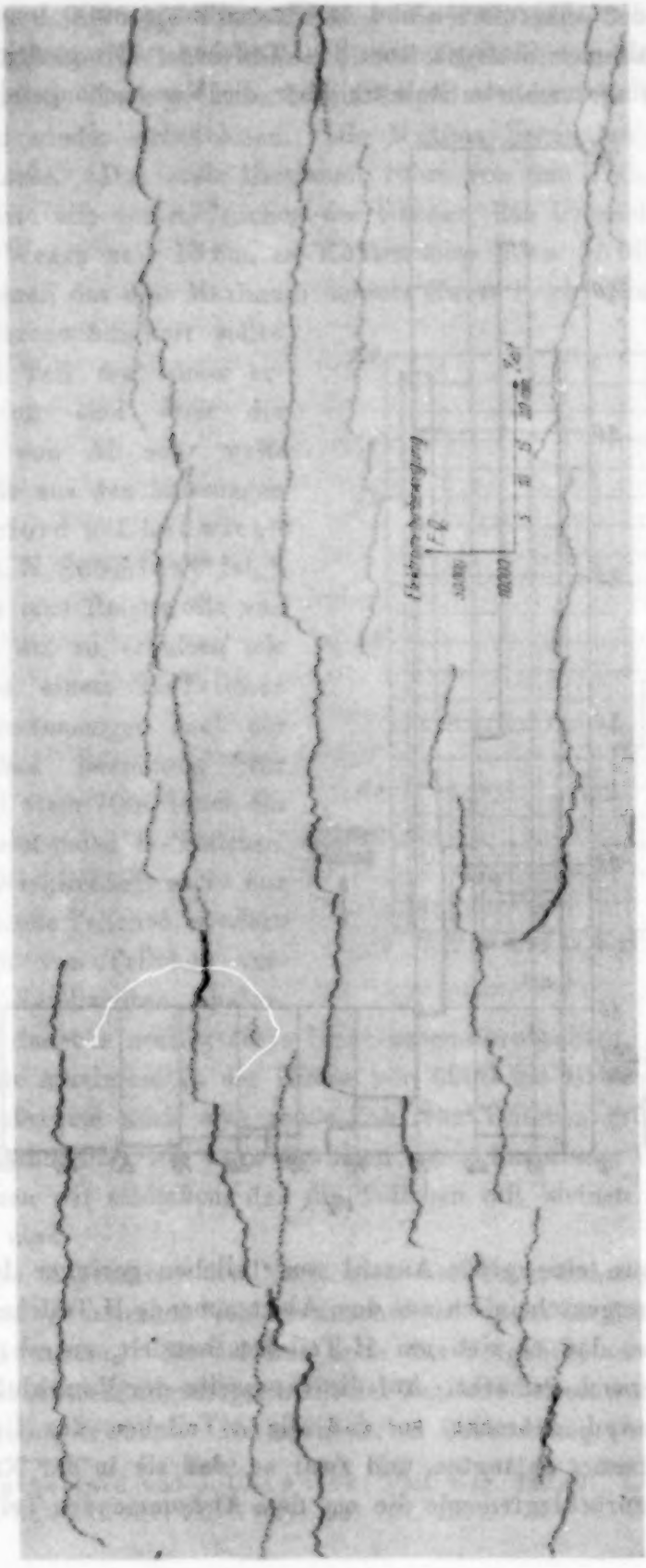


Fig. 4.

wurden wieder ausgemessen und in Klassen zu je 5000 Ionen eingeteilt. Fig. 5 enthält eine Statistik über 100 Teilchen. Die gestrichelte Kurve ist die miteingezeichnete Statistik über die Verseuchungsteilchen. Man

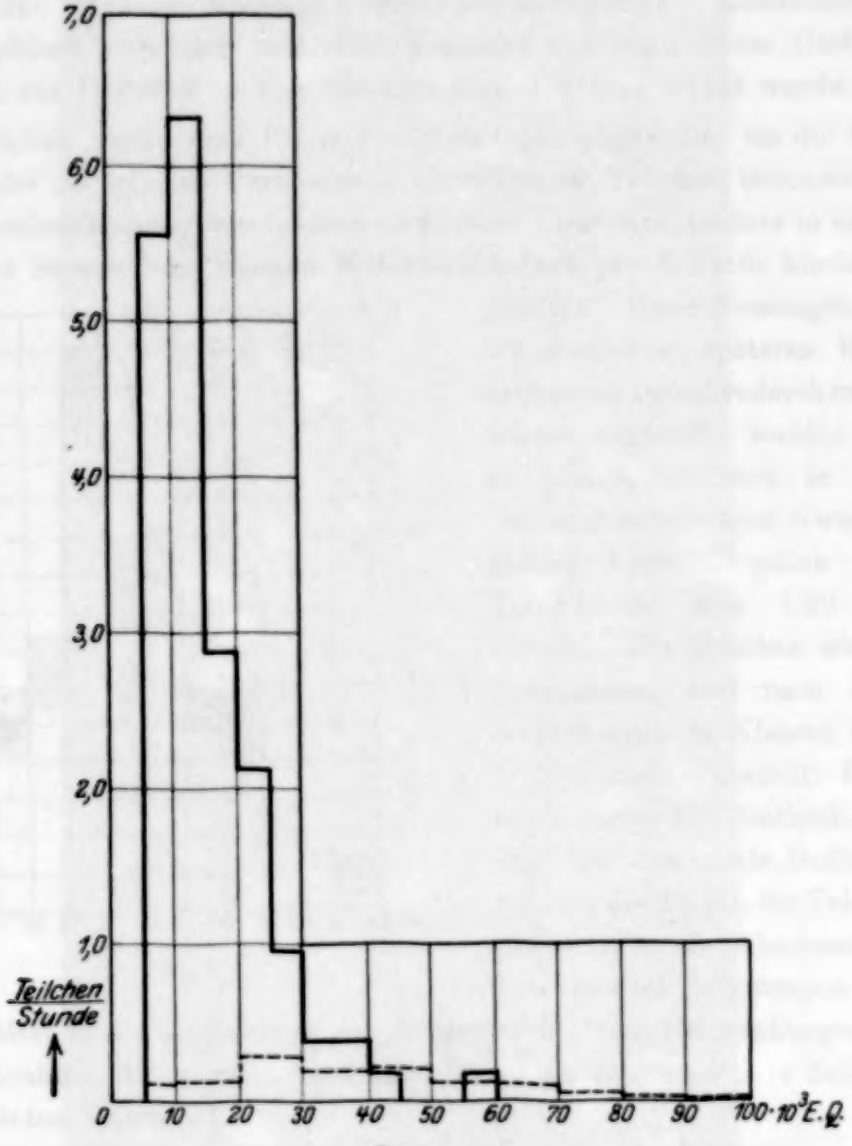


Fig. 5.

sieht, daß nun eine große Anzahl von Teilchen geringer Ionenmengen auftritt, die augenscheinlich aus dem Al stammende H-Teilchen sind. Um die Annahme, daß es sich um H-Teilchen handelt, zu erhärten, wurde folgender Versuch gemacht. Auf die Innenseite der Verschlußfolie wurde etwas Uranoxyd gebracht, so daß die α-Teilchen des Urans in die Ionisationskammer gelangten, und zwar so, daß sie in der Kammer denselben Weg zurücklegten wie die aus dem Al kommenden Teilchen. Man

sieht aus Fig. 6, die eine Statistik über die Teilchengrößen zeigt, daß eine große Zahl von Teilchen kleiner Ionenmengen vorhanden ist, die aus dem Al stammen. Nach größeren Ionenmengen zu nimmt die Teilchenzahl ab, um dann wieder zuzunehmen. Die Maxima liegen bei 10000 und bei 90000 Ionen. Das erste Maximum rührt von den Teilchen aus Al her, das zweite von den α-Teilchen des Urans. Ein Uranteilchen sollte längs eines Weges von 15 mm in Kohlensäure etwa 95000 Ionen erzeugen, wo auch das eine Maximum unserer Kurve liegt. Ein H-Teilchen derselben Geschwindigkeit sollte den vierten Teil der Ionen erzeugen. Nun sind aber die H-Teilchen von Al sehr weitreichend, wie aus den Messungen von Rutherford u. Chadwick* und von E. A. W. Schmidt** folgt. Nehmen wir eine Reichweite von etwa 40 cm an, so erhalten wir für die von einem H-Teilchen erzeugten Ionenmengen nach der Geigerschen Beziehung für unseren Fall etwa 7000 Ionen für diese weitreichenden H-Teilchen. Da wir in Wirklichkeit nicht nur so weitreichende Teilchen, sondern ein Gemisch von Teilchen verschiedener Reichweiten haben, werden wir daneben noch größere Ionenmengen beobachten. Fig. 6 zeigt, daß das erste Maximum in der Klasse von 5000 bis 10000 Ionen liegt, daß aber außerdem noch eine große Zahl von Teilchen größerer Ionenmengen vorhanden ist, wie es zu erwarten war. Aus diesen Überlegungen heraus können wir schließen, daß die Teilchen mit kleinen Ionenmengen H-Teilchen sind.

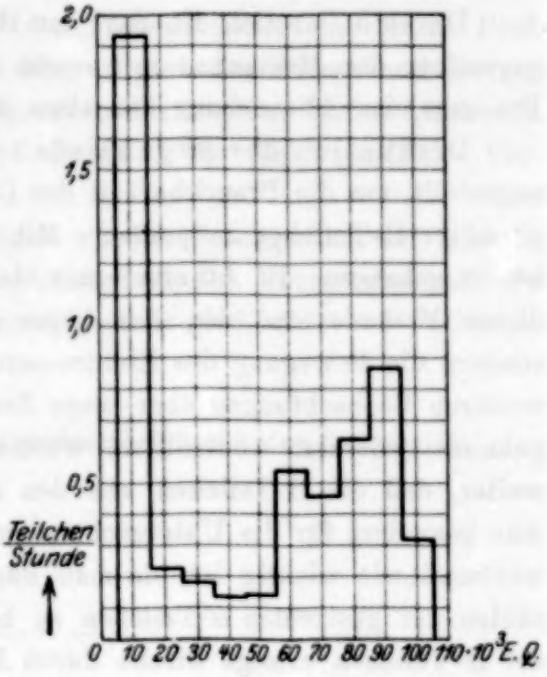


Fig. 6.

Auf die Ergebnisse der Messungen bei Untersuchung der Atomtrümmer von Aluminium soll demnächst in anderem Zusammenhange eingegangen werden. Es sei nur noch das Folgende, was für die Beurteilung der Anwendungsmöglichkeit der Methode bei schwachen Effekten wichtig scheint, erwähnt. Es konnten bei Bestrahlung von Al mit den

* E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **42**, 801, 1921.
** E. A. W. Schmidt, ZS. f. Phys. **42**, 721, 1927.

α-Teilchen des Poloniums noch H-Teilchen bei einer Absorption von 66 cm Luft nachgewiesen werden, und zwar berechnet sich die Ausbeute zu 1 pro 10^8 α-Teilchen.

Zur Kennzeichnung der Sicherheit, mit der die Zahl der H-Teilchen aus den Registrierkurven zu ermitteln ist, kann folgende Tatsache dienen. Bei den ersten Messungen wurde ein Poloniumpräparat verwendet, das nicht β-strahlenfrei war. Infolgedessen mußte mit starken Strömen kompensiert werden, und der Verlauf der Kurven war wegen der Schwankung der β-Strahlung ein sehr unruhiger.

Dennoch ließ sich die Zahl der H-Teilchen gut ermitteln und ergab gegenüber den Messungen mit einem in hohem Grade β-strahlenfreien Präparat eine Abweichung von etwa 20%.

Diskussion der Ergebnisse. Die vorliegenden Versuche wurden angestellt, um die Brauchbarkeit des Duantenelektrometers zum Nachweis einzelner H-Teilchen zu prüfen. Mit Hilfe der angegebenen Apparatur ist es gelungen, die Atomtrümmer des Al nachzuweisen. Die Vorteile dieser Methode sind die, daß keine subjektiven Messungen vorliegen, sondern die Bewegung des Elektrometers photographisch registriert wird, wodurch Beobachtungen über lange Zeiträume möglich sind und die Ergebnisse jederzeit kontrolliert werden können. Die Versuche zeigen weiter, daß die H-Teilchen von den α-Teilchen zu unterscheiden sind, was besonders für die Untersuchung von Atomtrümmern nach der Rückwärtsmethode wichtig ist, da man dann keine Fälschungen durch Mitzählen der gestreuten α-Teilchen zu befürchten braucht. Der Nachweis der H-Teilchen erfolgt direkt durch Messung der von ihnen erzeugten Ionenmengen, man bringt also durch keine Verstärkungsvorrichtung eventuelle Unsicherheiten in die Messungen hinein. Die Genauigkeit der Messungen ist gegeben durch die Größe der Schwankung, die umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der mittleren Teilchenzahl ist. Macht man die Zahl der beobachteten Teilchen groß, so kann man die Genauigkeit in hohem Maße vergrößern. Ein Nachteil ist, daß die Zahl der zu beobachtenden Teilchen nicht größer als etwa 30 pro Stunde werden darf. Man hat deswegen lange Beobachtungszeiten. Dieser Nachteil wird aber dadurch wieder ausgeglichen, daß man nur verhältnismäßig schwacher Präparate bedarf.

Bei der Diskrepanz, die zwischen den Messungen von Rutherford und Chadwick und Bothe und Fränz einerseits und den Ergebnissen der Wiener Forscher andererseits sowohl bezüglich der Ausbeuten an Atomtrümmern als auch bezüglich der Mindestenergie der α-Teilchen, die

noch zertrümmerungsfähig sind, besteht, scheint es wichtig zu sein, die bisherigen Ergebnisse auf eine neue, von den anderen völlig unabhängige Methode prüfen zu können. Aus diesem Grunde wurden die vorliegenden Untersuchungen, denen sich eine Reihe von Messungen der Atomtrümmer verschiedener Elemente anschließen soll, unternommen.

Zu danken haben wir Herrn Prof. Behounek und Herrn Dr. Matula vom Radiologischen Institut in Prag, die uns liebenswürdigerweise ein Poloniumpräparat zur Verfügung stellten. Besonders β-strahlenfreie Poloniumpräparate verdanken wir der Freundlichkeit von Herrn Prof. St. Meyer in Wien. Herrn Prof. Meyer und den Damen und Herren aus dem Radiuminstitut in Wien sprechen wir unseren besten Dank aus. Herzlichen Dank auch Herrn Prof. Smekal für die freundliche Vermittlung.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden durchgeführt mit Mitteln, die seitens des Kaiser Wilhelm-Instituts und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt sind, wofür wir besonders danken.

Halle a. d. S., Institut für Experimentalphysik der Universität.

Über die Beugung der Elektronen.

Von **P. Tartakowsky** in Leningrad.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1929.)

Es sind Beugungsversuche mit Elektronen (bis etwa 1500 Volt Geschwindigkeit) in einer Al-Folie beschrieben. Die Methode ist eine elektrische. Es sind Beugungsringe beobachtet, die einem Debye-Röntgenogramm entsprechen.

Im Herbst 1927 habe ich nach Anregung von Prof. Dr. A. Joffé einige Versuche über die Elektronenbeugung ausgeführt, deren Ergebnisse in den Sitzungsberichten der Russischen Akademie der Wissenschaften ganz kurz publiziert wurden*. Da Herr Rupp neuerdings eine Untersuchung veröffentlicht hat**, deren Versuchsanordnung sehr ähnlich der von mir benutzten ist, so sei es mir gestattet, meine Versuche nochmals etwas eingehender zu beschreiben.

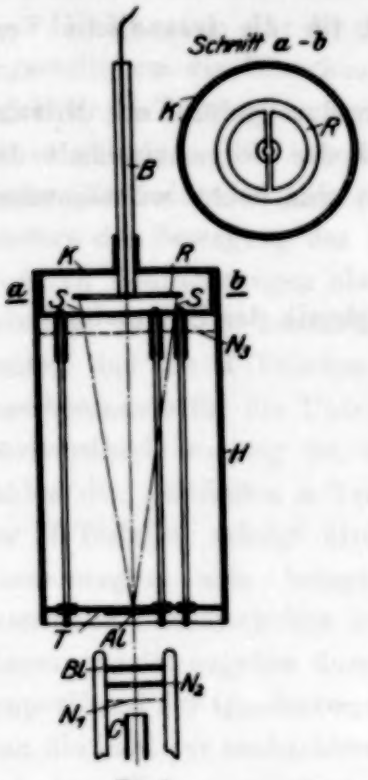


Fig. 1.

Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung ist auf der Fig. 1 skizziert. Zwischen der Kathode C und dem Netz N_1 ist ein konstantes beschleunigendes Feld von 50 Volt angelegt, das die Elektronen aus dem Glühdraht absaugt. Ein weiteres Feld von 60 Volt zwischen dem Netze N_1 und der breiten Blende (mit einem dünnen Netze bedeckt) N_2 dient zur Abschirmung der Kathode von dem veränderlichen beschleunigenden Felde, das zwischen N_2 und der Blende Bl (2mm Öffnung) angelegt ist. Die Blende Bl ist geerdet. Diese Einrichtung versichert in großem Maße die Konstanz des Primärstromes, der auf die Folie eintrifft. In einer Entfernung von etwa 2 cm liegt die Folie in der Mitte des Tischchens T. Die Folie Al ist in eine Vertiefung eingelegt und mit einem Diskus mit einer Öffnung von etwa 2 mm bedeckt, der als dritte Blende dient. Das Tischchen

---

* C. R. Leningrad (A) 1928, S. 14. Vorgetragen bei A. Joffé den 16. November 1927.

** Ann. d. Phys. (5) **1**, 773, 1929.

ist mittels dreier Stangen 1, 2, 3 mit dem Deckel eines zylindrischen Käfigs K fest verbunden. Der Raum hinter dem Tischchen T ist seitwärts von der Hülse H umhüllt. Alle diese Teile sind geerdet. Vor dem Deckel steht noch ein isoliertes Netz N_3, welches negativ geladen sein kann und zur Beseitigung der langsamen Sekundärelektronen dient. In dem Deckel ist ein kreisförmiger Spalt SS (2 mm weit) durchgeschnitten; innerhalb des Käfigs K ist eine ringförmige Elektrode R eingestellt, die in der Mitte auf einem Bernsteinstab befestigt und mittels eines Drahtes (durch das Bernsteinstäbchen durchgehend) mit einem Comptonschen Quadrantelektrometer verbunden ist. Der Bernstein ist elektrostatisch geschützt und trägt die ganze Einrichtung in dem Vakuumgefäße. Der Apparat ist auf der Fig. 2 zu sehen. Er war mit einer dreistufigen Diffusionsluftpumpe aus Stahl (nach Gaede) ausgepumpt; die Quecksilberdämpfe wurden mit flüssiger Luft ausgefroren.

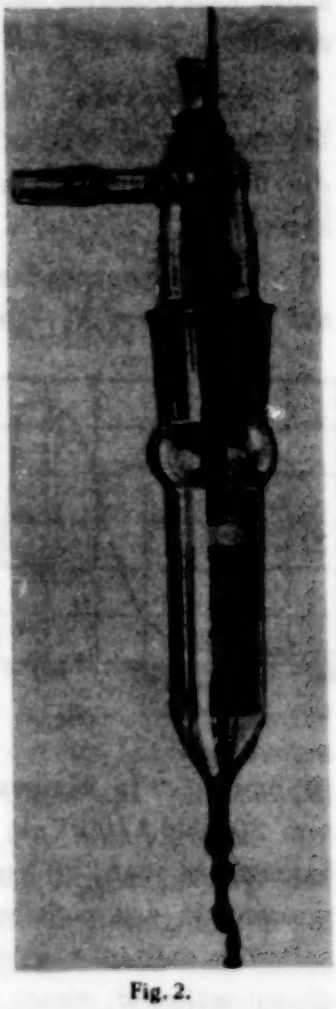


Fig. 2.

Der Durchmesser des kreisförmigen Spaltes und die Entfernung des Käfigs K von der Folie waren so gewählt, daß der Streuwinkel der Elektronen, bei dem sie auf die Ringelektrode eintreffen, gleich 9° 30′ war. Der Glanzwinkel, der in die Braggsche Formel

$$n\lambda = 2d \sin \frac{\Theta}{2} \qquad (1)$$

eingeht, war also $\frac{\Theta}{2} = 4^0\,45$.

Die Folie, die zur Untersuchung diente, wurde aus einer sehr dünn gewalzten Folie ausgeschnitten. Jede Folie wurde sorgfältig auf Abwesenheit von Löchern mit starkem Lichte geprüft. Es scheint mir aber, daß doch kleine Löcher in der Folie waren. Die Erscheinung geht also in der Weise vor sich, wie sie Rupp in seiner ersten Arbeit* skizziert hat, nämlich daß die Elektronen im Innern des Loches reflektiert werden. Vielleicht kann man sich auch vorstellen, daß die Beugung in sehr dünnen Schichten neben dem Loche

* Ann. d. Phys. (4) 85, 981, 1928.

stattfindet. Die mittlere Dicke der Folie (eines großen Stückes), durch Wägung bestimmt, war etwa 0,5 μ. Die zur Untersuchung dienenden Teile waren viel dünner, etwa 0,1 bis 0,2 μ dick.

Vor jedem Versuche wurde die Kathode mit angelegter Spannung stark geglüht und dadurch die Folie von der Gasschicht auf der Oberfläche etwas befreit. Gemessen wurde bei verhältnismäßig schwachem Glühen der Kathode. Das war möglich, da zur Messung ein Comptonsches Elektrometer mit einer Empfindlichkeit von etwa 2500 Skt./Volt diente.

Ergebnisse. Bei der Aufnahme einer Stromspannungskurve sollen bei bestimmten Werten des beschleunigenden Potentials Maxima eintreten, die der Durchwanderung von Beugungsringen durch den Spalt S entsprechen.

Die Stromspannungskurven wurden entweder ohne Gegenpotential auf dem Netze N_2 oder mit einem Potential von 50 bis 60 Volt auf-

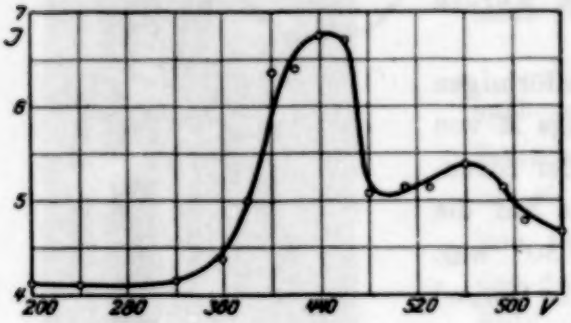


Fig. 3.

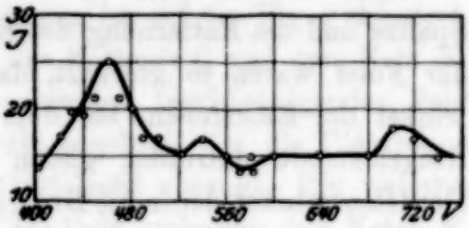


Fig. 4.

genommen. In einigen Versuchen wurde die beschleunigende Spannung von 200 bis 1700 Volt verändert und der Strom auf der Elektrode R in Intervallen von 20 Volt (in Gebieten der Maxima sogar 10 Volt) gemessen. In den meisten Fällen wurde aber jedes Gebiet, in dem Maxima auftreten sollten, separat untersucht, denn es war schwierig, den Primärstrom während einer langen Reihe von Ablesungen (etwa 100) ganz konstant zu halten.

Aus den Fig. 3 und 4 ist zu sehen, daß, obwohl die Lage des Hauptmaximums in verschiedenen Versuchen ungefähr die nämliche ist, die Form der Kurven sich bei Veränderung der Versuchsbedingungen (z. B. des Glühstromes) sehr stark verändert. Die Nebenmaxima sind nicht so beständig wie das Hauptmaximum und sind wahrscheinlich von Verunreinigungen verursacht. Das Hauptmaximum dieses Gebietes liegt

etwa bei 450 ± 10 Volt. Fig. 5 zeigt ein anderes Gebiet der Maxima. Hier liegt ein starkes Maximum bei etwa 1100 Volt mit einem etwas größeren Fehler (bis ± 20 Volt). Andere Maxima wollen wir auch hier außer acht lassen.

Besprechung der Resultate. Berechnen wir die Wellenlänge aus der Braggschen Formel (für $n = 1$) unter der Annahme $a = 4{,}05$ Å (der röntgenographische Wert für Al) $d = \frac{a}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}$, $\frac{\Theta}{2} = 4^0\,45'$ für die Oktaederfläche $\sum h_i^2 = 3$, so wird $\lambda = 0{,}38$ Å. Für die Kubusfläche $\sum h_i^2 = 1$ wird $\lambda = 0{,}665$ Å.

Aus den beobachteten Lagen der Maxima (450 und 1100 Volt) lassen sich nach der üblichen Formel

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \qquad (2)$$

folgende Werte der de Broglieschen Wellenlänge berechnen:

$\lambda = 0{,}59$ Å (450 Volt) und $\lambda = 0{,}37$ Å (1100 Volt).

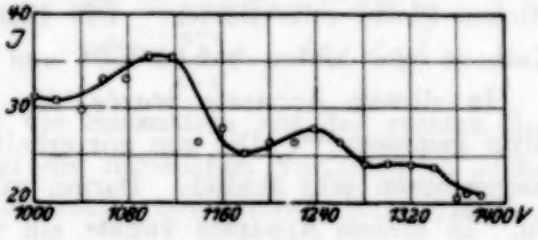


Fig. 5.

Die zweite Größe stimmt mit der aus Formel (1) berechneten befriedigend überein. Das Maximum bei 1100 Volt ist eine Reflexion von der Fläche (1 1 1). Die Größe $\lambda = 0{,}59$ weicht von der aus (1) berechneten $\lambda = 0{,}665$ sehr viel ab. Rechnen wir die letzte Größe auf Volt nach (2) um, so würde sich die Lage des Maximums bei 340 Volt ergeben. Da aber in Wirklichkeit in dieser Gegend kein Maximum gefunden war und das Maximum bei allen untersuchten Folien bei 450 Volt aufzufinden ist, so scheint es uns möglich, die Vermutung auszusprechen, daß dieses Maximum doch eine Reflexion von der Kubusfläche (100) darstellt und die große Diskrepanz mit dem nach der Braggschen Formel berechneten Werte durch einen Fehler des Apparates verursacht ist. Reflexionen, die bei Röntgenstrahlen unmöglich sind (von den Flächen mit „gemischten" Indizies bei dem flächenzentrierten kubischen Gitter in erster Ordnung), sind also bei der Beugung der Elektronenwellen vorhanden*.

* Vgl. Rupp, Ann. d. Phys. (5) **1**, 773, 1929; G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 600, 1928.

Es hat keinen Sinn, aus den hier beschriebenen Resultaten die Größe des Brechungsindexes für die Phasenwellen zu berechnen, denn, wie bekannt*, ist bei diesen Geschwindigkeiten der Brechungsindex fast gleich Eins.

Wir wollen noch eine rohe Abschätzung der Interferenzfähigkeit aus der Breite der Maxima angeben. Es ist leicht aus den Fig. 3 bis 5 zu sehen, daß die Breite der Maxima etwa gleich 100 Volt ist. Dann ist leicht zu berechnen, daß für das Maximum bei 450 Volt $\frac{\lambda}{\Delta\lambda} \simeq 9$ und für das Maximum bei 1100 Volt $\frac{\lambda}{\Delta\lambda} \simeq 22$. Diese Zahlen sind von derselben Größenordnung wie die Zahlen, die von anderen Autoren angegeben sind**.

Weitere Versuche. Es wurde ein anderer Apparat gebaut, der nach demselben Prinzip arbeitete (ein Ringempfänger), aber etwas feiner konstruiert war und nicht den durchgehenden Strahl benutzte, sondern den von einer dicken Platte reflektierten. Die Platte konnte mittels einer zweiten Kathode von hinten bombardiert und in solcher Weise geglüht werden. In diesem Apparate wurde die Geschwindigkeitsverteilung sorgfältig gemessen***. Die von mir erhaltenen Kurven sind den von Rupp angegebenen sehr ähnlich. Darum sollen sie hier nicht angegeben werden. In diesem Apparate konnte ein sehr verwaschenes Maximum, das wahrscheinlich der Reflexion von der Kubusfläche entspricht, gemessen werden. Die Lage des Maximums, wenn sie überhaupt bestimmt werden kann, ist der theoretischen viel näher.

Mit einem Apparate, der mit einem kleinen drehbaren Auffänger versehen ist und die Winkelverteilung der zerstreuten Elektronen zu messen gestattet, habe ich im Winter dieses Jahres (1928/1929) gearbeitet. Der Zweck der Untersuchung war aber ein etwas anderer Die Ergebnisse dieser Versuche, die noch nicht beendet sind, sollen deshalb an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Herrn Prof. Dr. A. Joffé möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Leningrad, Phys.-Techn. Röntgeninstitut.

* Bethe, Die Naturwissensch. **16**, 333, 1928.

** Rupp, l. c.; Thomson, Proc. Roy. Soc. (A) **119**. 651, 1928.

*** Die Geschwindigkeitsverteilung wurde auch mit dem ersten Apparate gemessen.

Über die Schwarzschildsche Gleichung der allgemeinen Relativitätstheorie.

Von **G. Maneff** in Sofia.

(Eingegangen am 16. Mai 1929.)

Es ergibt sich, daß die Schwarzschildsche Gleichung aus den Gleichungen der allgemeinen Relativitätstheorie im Zusammenhang mit dem Grundtensor der Energie nur für Einsteins Maßsystem ($c = 1$), nicht aber für das absolute Maßsystem folgt. — Es wird gezeigt, daß die intermediären Integrale, die sich durch die Anwendung des Variationsprinzips auf die Schwarzschildsche Gleichung ergeben und zur radialsymmetrischen Lösung führen, im Gegensatz zum Grundprinzip der allgemeinen Relativitätstheorie — der allgemeinen Kovarianz — stehen.

§ 1. Um die Maßbestimmung des Gravitationsfeldes in der Umgebung eines ruhenden Massenpunktes zu erhalten, und daraus auch die strenge Lösung des Einkörperproblems, wird ds^2 in der Form

$$\left.\begin{aligned} ds^2 &= -d\sigma^2 + f^2 dx_4^2 \\ d\sigma^2 &= \sum_{1-3} \gamma_{\alpha\beta} . dx_\alpha . dx_\beta \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

geschrieben, wobei die Summation auf der rechten Seite der zweiten Gleichung nur über die räumlichen Variablen zu erstrecken ist. Die Zentralsymmetrie dieses statischen Feldes bedingt, daß die $\gamma_{\alpha\beta}$ von der Form

$$\gamma_{\alpha\beta} = \mu \delta_{\alpha\beta} + M x_\alpha x_\beta \tag{2}$$

sein müssen. f^2, μ, M sind hierbei Funktionen von $r = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}$ allein.

Es muß ohne Beschränkung der Allgemeinheit

$$\gamma_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + M x_\alpha x_\beta \tag{3}$$

gesetzt werden, indem dadurch die g_{ik} durch die beiden Funktionen f und M ausgedrückt sind.

Die Determinante γ des $\gamma_{\alpha\beta}$ mit $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ ist

$$\gamma = 1 + M r^2, \tag{4}$$

und der „Welttensor" g_{ik} hat die Komponenten

$$g^{14} = 0, \qquad -g^{11} = \gamma^{11} = \frac{1}{1 + M r^2} = \frac{1}{\gamma},$$

$$-g^{22} = \gamma^{22} = -g^{33} = \gamma^{33} = 1, \qquad g^{44} = \frac{1}{g_{44}} = \frac{1}{f^2}.$$

Die Determinante von g_{ik} wird

$$\sqrt{-g} = f\sqrt{\gamma}. \tag{5}$$

Man erhält für die bekannte relativistische Funktion

$$H = \sqrt{-g}\,.\,\mathrm{H} = 2\cdot\frac{d(f\sqrt{\gamma})}{dr}\cdot\frac{Mr}{\gamma}, \tag{6}$$

oder in Verbindung mit (5):

$$H = 2\cdot\frac{d(\sqrt{-g})}{dr}\cdot\frac{Mr}{\gamma}. \tag{6'}$$

Es wird außerdem

$$\frac{Mr^3}{1+Mr^2} = w, \quad f\sqrt{\gamma} = v \tag{7}$$

gesetzt.

Soll nun nirgends, außer im Nullpunkt, Masse liegen, so vereinfacht sich das Variationsproblem zur Gleichung

$$\delta\int H\,dX = 0,$$

wo $dX = r^2\sin\vartheta\,dr\,d\vartheta\,.\,d\varphi\,.\,dx$, die in Verbindung mit (7) in die einfachere Gleichung

$$\delta\int w\cdot\frac{dv}{dr}\cdot dr = 0 \tag{8}$$

übergeht.

Durch die Lagrangeschen Gleichungen erhält man

$$v = \text{const}, \quad w = \text{const} = \alpha. \tag{9}$$

Dann gelangt man für $v = 1$ im Einsteinschen Maßsystem zur Schwarzschildschen Gleichung

$$ds^2 = \frac{r-\alpha}{r}\cdot dt^2 - \frac{r}{r-\alpha}\cdot dr^2 - r^2(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\,.\,d\varphi^2), \tag{10}$$

welche die strenge Lösung des Problems eines Massenpunktes im Gravitationsfelde gibt.

Zu Gleichung (10) kommt man notwendig bei der Bedingung $v = \text{const}$, und in Verbindung mit (5) und (7):

$$\sqrt{-g} = v = \text{const}. \tag{5'}$$

Die Berechnung der Komponenten des Gravitationsfeldes

$$t_n^m = \frac{1}{2\varkappa\sqrt{-g}}\left[\delta_n^m H - \sum_{kl}\gamma_n^{kl}\frac{\partial H}{\partial\gamma_m^{kl}}\right] \tag{11}$$

liefert bei Berücksichtigung von (5') und (6') den Wert Null.

E. Schrödinger* hat durch explizite Berechnung der Größen t_n^m gezeigt, daß bei passender Wahl des Koordinatensystems alle Energie-

* E. Schrödinger, Phys. ZS. **19**, 4, 1918.

komponenten t_n^m des Gravitationsfeldes einer Kugel (außerhalb dieser) verschwinden.

Aus allem diesem ersieht man, daß überhaupt das Problem des zentralsymmetrischen statischen Gravitationsfeldes, das streng zur Schwarzschildschen Lösung führt, unbedingt von dem identischen Verschwinden der Energiekomponenten des Gravitationsfeldes begleitet ist.

Übrigens läßt sich das hier betrachtete Problem durch die einfache Substitution

$$v\,dx_4 = dx_4'$$

auf das Schrödingersche zurückführen.

Fügt man in (6) bei H das kosmologische Zusatzglied 2λ hinzu, so ersieht man aus (11), daß dann die t_n^m nicht verschwinden. Aber der Einfluß dieser kleinen, zurzeit noch nicht bestimmten Konstante in bezug auf die gestellte Frage — die Betrachtung des Gravitationsfeldes eines ruhenden Massenpunktes — ist bedeutungslos und wird daher vernachlässigt*.

§ 2. Geht man in der allgemeinen Relativitätstheorie** aus von dem Energietensor

$$T^{\mu\nu} = \sigma \cdot \frac{dx_\mu}{ds} \cdot \frac{dx_\nu}{ds},$$

wobei σ die Ruhedichte der Energie bedeutet, die in dem Einsteinschen Maßsystem auch die Ruhedichte der Materie darstellt, weil in diesem System die Energie eines Gramms Materie gleich 1 ist, so erhält man in Verbindung mit den Gravitationsgleichungen bei erster Näherung die Bewegungsgleichungen nach der Newtonschen Theorie

$$\frac{d^2x_\mu}{ds^2} = \frac{\varkappa}{8\pi} \cdot \frac{\partial}{\partial x_\mu} \left\{ \int \frac{\sigma\, dv_0}{r} \right\}, \tag{12}$$

wo $T_{44} = \sigma$, zugleich mit

$$g_{\mu\nu} = -\delta_{\mu\nu} + \gamma_{\mu\nu},$$

worin

$$\left.\begin{aligned} \gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma_{33} &= -\frac{\varkappa}{4\pi} \int \frac{\sigma\, dv_0}{r} \\ \gamma_{44} &= +\frac{\varkappa}{4\pi} \int \frac{\sigma\, dv_0}{r} \end{aligned}\right\} \tag{12'}$$

und alle übrigen $g_{\mu\nu} = 0$ sind.

Geht man zu dem absoluten Maßsystem über, d. h. zu

$$s = ct \quad \text{und} \quad T_{44} = \varrho c^2,$$

---

* M. v. Laue, Die Relativitätstheorie. II, S. 170. 1925.

** A. Einstein, Vier Vorlesungen über die Relativitätstheorie, S. 56. 1922.

wobei ϱ die Ruhedichte der Materie bedeutet, so erhält man

$$\frac{d^2 x_\mu}{dt^2} = \frac{\varkappa c^4}{8\pi} \cdot \frac{\partial}{\partial x_\mu} \left\{ \int \frac{\varrho \, dv_0}{r} \right\}, \tag{13}$$

woraus

$$\varkappa = \frac{8\pi k}{c^4}. \tag{14}$$

Indem Einstein definitionsgemäß T_{44} mit der Dimension einer Massendichte annimmt*, d. h. indem er die Materie mit der Energie vollkommen identifiziert, erhält er

$$\varkappa = \frac{8\pi k}{c^2}. \tag{15}$$

Zu (14) gelangen auch Kottler** und Laue***, wenn auch auf anderem Wege. Zu demselben Ausdruck muß man im absoluten System kommen, wie ich anderwärts**** gezeigt habe.

Vergleicht man die Gleichungen (12′) mit dem Ausdruck der radialsymmetrischen Lösung (3), deren rechte Seite negatives Vorzeichen für den räumlichen Anteil hat, und bestimmt M aus (7), so erhält man

$$\alpha = \frac{\varkappa m}{4\pi} = \frac{2km}{c^4}. \tag{16}$$

Will man die Schwarzschildsche Gleichung (10) in das absolute System umschreiben, so wird es, weil α in der Gleichung (16) nicht von der gleichen Dimension wie r ist, notwendig sein, auch vor δ_α^β in (3) einen Faktor mit der Dimension $[l^{-2} t^2]$ zu setzen, d. h. mit c^{-2} zu multiplizieren. Es wird sodann für die radialsymmetrische Lösung die Formel (2) benutzt, wo $\mu = c^{-2}$ zu setzen ist. Aber eine derartige Substitution ist unmöglich, da, obschon μ konstant ist, diese Konstante auch die Dimension der Zeit hat. Es genügt dazu nur,

$$\gamma = c^{-2}(c^{-4} + Mr^2) \tag{17}$$

zu finden. Verbindet man diesen Ausdruck mit (7), so wird in der Invariante (10) die Dimension der Zeit nicht in Sekunden gegeben sein. Ebenso wird auch der räumliche Anteil des Faktors nicht Zentimeter sein. Also ist es dimensionell unmöglich, nur durch Ersetzung von t^2 durch $c^2 t^2$ die Beziehung (10) im absoluten System, d. h.

$$ds^2 = \frac{r-\alpha}{r} \cdot c^2 dt^2 - \frac{r}{r-\alpha} \cdot dr^2 - r^2 (d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta \, d\varphi^2), \tag{18}$$

---

* W. Pauli, Relativitätstheorie, 1921, S. 727, Fußnote 320.
** F. Kottler, Ann. d. Phys. **56**, 426, 1918.
*** M. v. Laue, Die Relativitätstheorie. II, S. 189. 1923.
**** G. Maneff, ZS. f. Phys. **48**, 141, 1928.

zu erhalten. Denn in diesem System sind Größen in α enthalten, die die Dimension einer Zeit haben.

Anders steht die Sache in dem Einsteinschen Maßsystem. In diesem ist die Zeiteinheit so gewählt, daß die Vakuumlichtgeschwindigkeit — in dem „lokalen" Koordinatensystem gemessen — gleich 1 wird. Hier wird der Zeit die Dimension einer Länge

$$[T] = [t.lt^{-1}] = [l] \tag{19}$$

gegeben. Dann erhält in diesem Maßsystem die Gravitationskonstante k, wie auch die ihr entsprechende $\varkappa$ der Relativitätstheorie, gegeben durch (14) und (15) (c hat die Dimension 0), folgende Dimension:

$$[\varkappa] = [m^{-1}l], \tag{20}$$

und die Konstante α, gegeben durch (16), wird nur die Dimension $[l]$ besitzen.

Also läßt sich, ausgehend von den Gleichungen der allgemeinen Relativitätstheorie, die Schwarzschildsche Gleichung dimensionell richtig nur in dem Einsteinschen Maßsystem ausdrücken, nicht aber in dem absoluten.

§ 3. Schwarzschild* beschränkt sich auf den Fall der Bewegung in der Äquatorebene ($\vartheta = 90^0$, $d\vartheta = 0$) und erhält, weil das Linienelement homogen in den Differentialen ist und seine Koeffizienten unabhängig von t sind, aus (10) bei der Variation sofort drei intermediäre Integrale:

$$\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right)\left(\frac{dt}{dp}\right)^2 - \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{r}}\left(\frac{dr}{dp}\right)^2 - r^2\left(\frac{d\varphi}{dp}\right)^2 = \text{const} = h, \tag{21}$$

$$r^2\frac{d\varphi}{dp} = \text{const} = B, \tag{22}$$

$$\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right)\cdot\frac{dt}{dp} = \text{const} = 1 \text{ (Festlegung der Zeiteinheit).} \tag{23}$$

Wenn man die Konstante in Formel (23) gleich 1 setzt, so liegt darin nur eine Verfügung über den jeder physikalischen Bedeutung baren Parameter p.

Aus (21), (22) und (23) folgt für $1/r = \varrho$ die Differentialgleichung

$$\left(\frac{d\varrho}{d\varphi}\right)^2 = \frac{1-h}{B^2} + \frac{h\alpha}{B^2}\varrho - \varrho^2 + \alpha\varrho^3. \tag{24}$$

* K. Schwarzschild, Berl. Ber. 1916, S. 189.

Diese Gleichung unterscheidet sich von der entsprechenden des Newtonschen Zweikörperproblems nur durch das letzte Glied der rechten Seite. Aber wie auch in der mit unbestimmter Konstante h erhaltenen Gleichung (24), so kann man auch in (21) und (23) eine strenge Betrachtung vom Standpunkte der allgemeinen Kovarianz, die die Relation zwischen Zeit und Raum liefert, nicht durchführen. Deshalb kann man dem verfügbaren Parameter p den Wert s verleihen, so daß dann (21) die Schwarzschildsche Ausgangsmaßbestimmung (10) mit der Konstante $h = 1$ und $\sqrt{-g}$ darstellen soll. Natürlich ändert dies auch die Konstante rechts in (23), die nicht mehr die Einheit ist, wie auch B in (22) nicht den gleichen Wert beibehält.

Die drei Integrale (21), (22) und (23) lassen sich dann auch so

$$\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right)\left(\frac{dt}{ds}\right)^2 - \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{r}}\left(\frac{dr}{ds}\right)^2 - r^2\left(\frac{d\varphi}{ds}\right)^2 = 1, \tag{21'}$$

$$r^2 \frac{d\varphi}{ds} = C, \tag{22'}$$

$$\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right)\frac{dt}{ds} = \text{const} = A, \tag{23'}$$

und die Differentialgleichung der Energie (24)

$$\left(\frac{d\varrho}{d\varphi}\right)^2 = \frac{A^2 - 1}{C^2} + \frac{\alpha}{C^2}\varrho - \varrho^2 + \alpha\varrho^3 \tag{24'}$$

schreiben.

Betrachten wir die erste (Newtonsche) Näherung*, so können wir

$$ds = dt \tag{25}$$

an Stelle von (23') setzen. Substituiert man (25) in (21'), so erhält man anstatt der Formel (24')

$$\left(\frac{d\varrho}{d\varphi}\right)^2 = -\frac{\alpha}{C^2}\varrho - \varrho^2 + \alpha\varrho^3. \tag{26}$$

In (26) fehlt das erste Glied rechts in (24'), und dies zeigt, daß die gesamte Energie — die schwere und die kinetische — verschwindet. Man kann nach dem in § 1 über die Gravitationskomponenten t_n^m Gesagten kein anderes Ergebnis erwarten, da außerdem im Newtonschen Falle in der allgemeinen Relativitätstheorie $v \sim 0$.

Endlich wird nach (26) die Bahn der Bewegung eine Parabel. Da hier α negativ ist, erhält die Perihelbewegung entgegengesetzte Richtung.

* A. Einstein, Berl. Ber. 1915, S. 830.

Andererseits erfüllt die Gleichung (25) nicht die allgemeine Kovarianz, wie dies (10) tut. Es wird auch bei (25) $\sqrt{-g} = 1$, d. h.

$$ds^2 = -dt^2 \tag{25'}$$

erforderlich.

Diese Bedingung wird erfüllt, indem man das Vorzeichen der rechten Seite von (10) wie bei v. Laue* abändert. Dann sind die abgeänderte Gleichung (10) und die entsprechende (21') — mit negativem Vorzeichen rechts — allgemein kovariante Gleichungen, da $\sqrt{-g} = 1$. Indessen führen auch in diesem Falle die simultanen Lösungen der Gleichung (25') und der abgeänderten Gleichung (21') zu Gleichung (26).

Aber die Umkehrung des Vorzeichens von ds^2 bringt die folgende Unbequemlichkeit mit sich: Setzt man (25') in (12), so erhält man die Gleichung der Newtonschen Kraft mit entgegengesetzten Vorzeichen, d. h. Abstoßung gleichartiger Massen anstatt Anziehung, oder das Coulombsche Gesetz in der Elektrostatik an Stelle des Newtonschen Gravitationsgesetzes.

§ 4. Soll das Integral der Energie (24') den wirklichen elliptischen Planetenbewegungen entsprechen und daraus die Perihelbewegung hergeleitet werden, so muß $A^2 - 1 = 2E$ sein, wo $E = -\frac{kM}{r} + \frac{1}{2}v^2$ = const — die gesamte Energie des bewegten Körpers (schwere und kinetische) — negative Größe ist. Dann erhält auch das intermediäre Integral (23') die Form

$$\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right)\frac{dt}{ds} = \sqrt{1 + 2E}. \tag{27}$$

Soll eine simultane Lösung von (27) und (21') möglich sein, um das nötige Integral der Energie zu erhalten, so muß vom Standpunkte der allgemeinen Relativitätstheorie die Formel (27) der allgemeinen Kovarianz genügen, wie dies (21') tut, d. h. es muß in (27) die Relation zwischen Zeit und Raum wie in (21') lauten.

Zu dem Zwecke gehen wir von (21') aus, indem wir diese Gleichung in die Form

$$\frac{dt}{ds} = \left[\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right) - \left(\frac{d\sigma}{dt}\right)^2\right]^{-1/2} \tag{28}$$

bringen. Hier stellt $\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)^2$ den räumlichen Anteil dar, den wir gleich v^2 (v = Geschwindigkeit des bewegten Punktes) setzen könnten, wenn wir

* M. v. Laue, Die Relativitätstheorie. II, S. 214. 1923.

das Glied $\frac{\alpha}{r}\cdot\left(\frac{dr}{ds}\right)^2$ vernachlässigen. Das kann man wegen der Kleinheit von α/r tun (erste Näherung).

Setzen wir ferner (28) in (23′) und wollen wir (27) erhalten, so müssen wir wiederum Glieder von der Ordnung v^4 und noch kleinere vernachlässigen. In dem Einsteinschen Maßsystem, wo v^2 ein verhältnismäßig kleiner Bruch ist, dürfen mit größerem Recht die höheren Potenzen als v^2 (zweite Näherung) vernachlässigt werden.

Verlassen wir für einen Augenblick die erste Näherung, dann erscheint (27) als ein transformierter Ausdruck nicht von (10), sondern von

$$ds^2 = \left(1 - \frac{\alpha}{r}\right) dt^2 - [dr^2 + r^2 (d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2)]. \qquad (29)$$

Das Charakteristische in (29) ist, daß der räumlich rechte Anteil euklidisch ist. Wenden wir das Variationsprinzip auf (29) an, so werden wir intermediäre Integrale bekommen, die identisch mit (22′) und (23′) oder mit dem dem letzten entsprechenden (27) ausfallen. Und aus (29), (22′) und (27) mit $\vartheta = 0$, und durch die gleichen Umformungen wie bei (24′) gelangt man zu dem Integral der Energie:

$$\left(\frac{d\varrho}{d\varphi}\right)^2 = \frac{2E}{C^2} + \frac{\alpha}{C^2}\varrho - \varrho^2. \qquad (30)$$

Das ist ein Newtonsches Integral ohne das Zusatzglied bei (24′). Die Gleichung (29) befriedigt auch das Äquivalenzprinzip der Relativitätstheorie, aber sie erfüllt nicht die wesentlichste Bedingung derselben Theorie, die allgemeine Kovarianz, denn der Wert $\sqrt{-g}$ ist für (29) $\sqrt{1 - \frac{\alpha}{r}}$, während für die entsprechende Formel (10), wo durch die allgemeine Kovarianz sowohl die gewöhnliche Zeitmessung, als auch die euklidische Raummessung zerstört ist, $\sqrt{-g} = 1$.

Berücksichtigen wir jetzt auch die erste Näherung, so dient (27) zur Festlegung der Zeiteinheit sowohl bei (10) bzw. (21′) wie auch bei (29). Dies ist offenbar aber unmöglich, da in dem räumlichen Anteil in (21′) das Glied $\frac{\alpha}{r}\left(\frac{dr}{ds}\right)^2$ vorhanden ist, welches genau das Zusatzglied $\alpha\varrho^3$ in (24′) liefert und dadurch erst die Perihelbewegung auftreten kann.

Es entsteht die Frage, ob bei „erster Näherung“ und bei „zweiter Näherung“ sich kleine veränderliche Größen von gleicher Ordnung

$$\frac{\alpha}{r}\left(\frac{dr}{ds}\right)^2 \quad \text{und} \quad v^4 \qquad (31)$$

gegenseitig aufheben. Dies ist unmöglich, da die eine und die andere Größe verschiedene absolute Werte und gleiche positive Vorzeichen besitzen. Außerdem dürfen diese Größen, wie klein sie auch verhältnismäßig sein mögen, nicht vernachlässigt werden, da nämlich, wie oben gesagt, durch eine von diesen das Auftreten des neuen Gliedes $\alpha\varrho^3$ in dem Newtonschen Integral der Bewegung bedingt ist, woraus sich eben die fragliche Perihelbewegung ergibt.

Außerdem können diese zwei Größen in (31) keinesfalls in eine Konstante zurückgeführt werden, und die Hinzufügung veränderlicher Größen auf der rechten Seite von (27) bzw. (23′) widerstrebt der Anwendung des Variationsprinzips. Die Energie kann auch nicht auf eine Konstante zurückgeführt werden, und zwar deshalb nicht, weil die Schwarzschildsche Ausgangsgleichung nach dem in § 1 Geschilderten immer das Verschwinden der Gravitationskomponente t_n^m mit sich bringt, und damit auch das Verschwinden jeder Gravitationsenergie; die kinetische Energie im allgemeinen ist aber stets eine veränderliche Größe, ausgenommen die gleichförmige Kreisbewegung, die bei den Planetenbewegungen nicht vorkommt.

Darum ist es nicht möglich, die durch (23′) bzw. (27) gegebenen Ausdrücke von Raum und Zeit in (21′) einzuführen, wo Raum und Zeit anders beschaffen sind. Obwohl (23′) ein intermediäres Integral in dem Variationsproblem darstellt, ist es doch mit der allgemeinen Kovarianz — dem allgemeinsten Prinzip der Relativitätstheorie — nicht verträglich. Dasselbe kann man auch für die erste (Newtonsche) Näherung sagen — Gleichung (25) —, weil α/r vernachlässigt wird. Hier setzt man sich ebenfalls mit dem Variationsprinzip in Widerspruch.

Es könnte gedacht werden, daß Einsteins Methode der sukzessiven Approximationen*, die zu (24′) führt, auch für den betrachteten Fall anwendbar wäre. Aber auch Einstein macht, nachdem er die $\frac{dx_4}{ds} = 1 + \frac{\alpha}{r}$ findet und anwendet, diese Transformation, indem er die Veränderliche s durch die Veränderliche $s\sqrt{1-2E}$ ersetzt. Alles dies führt, obschon in zwei Stufen, zur Gleichung (27).

Nehmen wir — trotz der allgemeinen Kovarianz — an, daß das Integral (23′) bzw. (27) die zweite Näherung des Problems darstellt, indem A mit $\sqrt{1+2E}$ das gesuchte Integral der Energie ist, welches die elliptische Bewegung mit der fraglichen Perihelbewegung liefern soll. Wir sahen oben, daß wir bei erster Näherung, wenn das Newtonsche

* A. Einstein, Berl. Ber. 1915, S. 830.

Gesetz in Kraft ist, bei verschwindender Gesamtenergie eine parabolische Bewegung mit einer entsprechenden Verrückung des Perihels erhalten. Folglich wird bei der zweiten Näherung das Auftreten von Gesamtenergie in den speziellen Feldern der Relativitätstheorie eine Transformation der parabolischen Bewegung in eine elliptische und eine Veränderung der Richtung der Perihelbewegung verursachen. Dann ist das Energieintegral, obwohl die Relativitätstheorie das Energiegesetz in ihre Grundlage aufnimmt, von demjenigen der klassischen Theorie verschieden. Es müßte die erste Näherung dem Falle $c = \infty$ entsprechen, wo das Glied $\alpha\varrho^3$, das die Perihelbewegung liefert, fehlt, wie in (30), nicht aber in dem Falle der parabolischen Bewegung, gegeben durch (26), was vom Standpunkte der klassischen Mechanik keinen physikalischen Sinn hat.

§ 5. Geht man von der Schwarzschildschen Gleichung (10) aus, so erhält man die drei Effekte, die als eine Stütze der Relativitätstheorie dienen: die Perihelbewegung, die Lichtablenkung und die Rotverschiebung, aber es kommen entweder α oder $\varkappa$ stets in den Ergebnissen vor. Um diese Ergebnisse mit den experimentellen Tatsachen zu vergleichen, ist der Übergang von dem Einsteinschen Maßsystem zu dem absoluten System unentbehrlich. In allen drei entsprechenden Ausdrücken für die Effekte der Relativitätstheorie nach (14) und (16) tritt c^4 im Nenner auf, woraus sich c^2 mal geringere Effekte als die gemessenen ergeben.

Auf den ersten Blick könnten Zweifel bezüglich der Perihelbewegung erhoben werden, da sich in dem Einsteinschen Maßsystem

$$\varepsilon = \frac{24\,\pi^3\,a^2}{(1-e^2)\,T^2} \tag{32}$$

ergibt, im absoluten System dagegen

$$\varepsilon = \frac{24\,\pi^2\,a^2}{(1-e^2)\,c^2\,T^2}. \tag{33}$$

Geht man aber von der Schwarzschildschen Gleichung aus, so kommt man zu (32), indem man zuerst

$$\varepsilon = \frac{3\,\pi\,\alpha}{a\,(1-e^2)} \tag{34}$$

erhält oder, im absoluten System ausgedrückt, in Verbindung mit (16)

$$\varepsilon = \frac{6\,\pi\,k\,m}{a\,(1-e^2)\,c^4} \tag{35}$$

die Anwendung des dritten Keplerschen Gesetzes, auf deren die Gleichung

$$\varepsilon = \frac{24\,\pi^3\,a^2}{(1-e^2)\,c^4\,T^2} \tag{36}$$

liefert.

Der Unterschied der Ausdrücke (36) und (33) beruht offenbar auf dem Umstand, daß bei dem Übergang von (32) in (33) dieselbe Form des dritten Keplerschen Gesetzes in beiden Fällen das absolute Maßsystem und die Einsteinsche Annahme* zugelassen wurde. Das ist aber unmöglich, weil die im Keplerschen Gesetz

$$\frac{4\pi^2 a^3}{T^2} = kM \tag{37}$$

vorkommenden Größen $1/T^2$ und kM nach (15) und (19) verschiedene Dimensionen in der Einsteinschen Annahme besitzen. In diesem Falle lautet dasselbe Gesetz

$$\frac{4\pi^2 a^3}{T^2} = \frac{kM}{c^2}. \tag{38}$$

Aber es liegt kein Grund vor für eine Abänderung der Form (37) des Keplerschen Gesetzes in (38), außer wenn angenommen werden sollte, daß die speziellen Felder der allgemeinen Relativitätstheorie nicht auf das Anziehungszentrum — die Masse der Materie — bezogen sind, sondern auf das Anziehungszentrum, das c^2 schwächer ist. Für derartige Felder aber, bei Annahme, daß sie c^2 ($= 9 \cdot 10^{20}$) schwächere Intensität haben als die der wirklichen Gravitationsfelder, existieren auch die beiden anderen Effekte.

Also, entweder sind die Effekte der Relativitätstheorie, abgeleitet für die wirklichen Gravitationsfelder aus deren Gleichungen, nicht vorhanden, oder aber, bezogen auf die speziellen Felder, existieren sie nur dann, wenn die erzeugenden Zentra derselben Felder nicht die Masse der Materie sind, sondern die Massen der Energie. Das würde bedeuten, daß deren Stärke c^2 mal kleiner als die der entsprechenden wirklichen Felder ist.

Sofia, Physikalisches Institut der Universität.

* Vgl. die Herleitung von (15).

Beitrag zur theoretischen Begründung der kinetischen Gastheorie.

Von **Vladimir Glumac** in Zagreb.

(Eingegangen am 28. Mai 1929.)

Es wird versucht, die Zustandsgleichung der kinetischen Gastheorie theoretisch als Konsequenz der Bernoullischen Formel zu entwickeln.

Aus den Versuchen an schnellaufenden Schiffsschrauben ist bekannt, daß bei bestimmten hohen Umlaufsgeschwindigkeiten der entsprechende dynamische Druck auf der Saugseite des Schraubenflügels so kleine Werte erreichen kann, daß er dem bei normalen Temperaturen sehr geringen Verdampfungsdruck gleichkommt. In diesem Falle bilden sich kleine Hohlräume, die vom Dampfe der betreffenden Flüssigkeit erfüllt sind. Diese experimentelle Tatsache, welche als Kavitation bezeichnet wird, wurde wegen ihrer verheerenden Wirkung genaueren Versuchen unterzogen*, die aber für die weiteren Ausführungen nicht in Betracht kommen. Als wesentlich soll hervorgehoben werden, daß eine Zustandsänderung ohne Wärmezufuhr stattfindet.

Es liegt nun nahe anzunehmen, daß die, die Zustandsänderung bestimmenden Gleichungen der Hydrodynamik auch für den neu entstandenen Zustand Gültigkeit haben. Daraus folgt die bekannte Tatsache, daß die Theorie keinen Unterschied zwischen flüssigem und gasförmigem Zustand macht, und des weiteren, daß die Gleichungen der Hydrodynamik nach geeigneter Umformung auch für Gase gültige Gesetze ergeben müssen. Da die der Hydrodynamik zugrunde liegenden Vorstellungen rein mechanische sind, so wird auch das erwartete Resultat die für Gase auf mechanischen Grundlagen ausgeführten Gleichungen ergeben.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit soll nun sein, die Grundgleichung der kinetischen Gastheorie auf neuem Wege zu erlangen und das Bindeglied mit dem Gesamtbau der theoretischen Physik zu schaffen.

Für strömende Flüssigkeiten gilt die sogenannte Bernoullische Formel

$$\frac{p}{\varrho} + P + \frac{c^2}{2} = \text{const},$$

* W. Müller, Über den gegenwärtigen Stand der Kavitationsforschung. (Mitteilungen des Kaiser Wilhelm-Instituts für Strömungsforschung, Göttingen.) Naturwissensch. **16**, 423, 1928.

worin p den äußeren Druck, P das Potential der äußeren Kräfte, c die Geschwindigkeit und ϱ die Dichte des betrachteten Flüssigkeitsteilchens bedeuten. Diese Gleichung gilt sowohl in einer bewegten Flüssigkeit als Gesamtheit, als auch für ein einzelnes Flüssigkeitsteilchen. Der Unterschied besteht nur im konstanten Glied auf der rechten Seite, welches im ersten Falle für die gesamte Flüssigkeit gilt, im zweiten aber seinen Wert von Stromlinie zu Stromlinie ändert.

Nehmen wir an, daß auf die betrachtete Flüssigkeit keine äußeren Kräfte wirken, somit auch keine Bewegungsrichtung von vornherein bevorzugt sei, so reduziert sich die Gleichung auf

$$\frac{p}{\varrho} + \frac{c^2}{2} = \text{const.}$$

Wir betrachten nun das Volumen V einer Flüssigkeit, in welchem n Moleküle enthalten sein sollen, und fordern als letzte Bedingung, daß die einzelnen Teilchen nur solche Bahnen beschreiben, für welche die Integrationskonstante auf der rechten Seite identisch verschwindet. Somit nimmt die Bernoullische Gleichung die Form

$$\frac{p}{\varrho} + \frac{c^2}{2} = 0$$

an.

Setzen wir nun in diese Gleichung für die Dichte die Beziehung

$$\varrho = \frac{M}{V},$$

worin M die gesamte Masse und V das Volumen bedeutet, ein, so folgt

$$p\,V = -\frac{M c^2}{2}$$

oder, wenn wir mit m die Masse eines Moleküls bezeichnen,

$$p\,V = -\frac{n \,.\, m\, c^2}{2}.$$

Beachten wir des weiteren, daß p den äußeren Druck auf das Flüssigkeitselement bezeichnet, so drückt die Flüssigkeit notwendig mit demselben Druck nach außen. Ändern wir somit das Vorzeichen des Druckes, so bezieht sich die neue Gleichung auf den inneren Druck des betrachteten Flüssigkeitselements und gibt nach Multiplikation mit -1

$$p\,V = \frac{n\,m\,c^2}{2}.$$

Die Bernoullische Gleichung ist aber für den Fall fortschreitender Bewegung abgeleitet. Somit bezeichnet uns p nur den Druck, wenn sich alle Moleküle in derselben Richtung fortbewegen. Nehmen wir nun an, daß sich die einzelnen Moleküle in allen Richtungen des Raumes gleichberechtigt fortbewegen können, so wird in einer bestimmten Richtung nur mehr ein Bruchteil des in letzter Gleichung stehenden Druckes bemerkbar sein. Projizieren wir die nach allen Richtungen des Raumes gleichverteilten Geschwindigkeiten in die drei Hauptachsen des Raumes, so werden in jeder Richtung nur zwei Drittel des in letzter Gleichung dargestellten Druckes wirksam sein, da die, in der Bewegungsrichtung liegenden, Komponenten des dynamischen Druckes in kinetische Energie umgewandelt werden und nur die senkrecht zur Bewegungsrichtung stehenden Komponenten in Betracht kommen.

Wir erhalten demnach als endgültiges Resultat

$$p\,V = \frac{n\,m\,c^2}{3},$$

ein Ausdruck, der mit der Zustandsgleichung der kinetischen Gastheorie identisch ist. Hierin bedeutet p den Druck, V das Gesamtvolumen, m die Masse, c die Geschwindigkeit und n die Anzahl der im betrachteten Volumen enthaltenen Moleküle.

Dabei dürfen wir nicht vergessen, daß das Verhältnis $\frac{M}{V} = \varrho = \text{const}$ eine Bedingung für die Integrabilität der Eulerschen Gleichungen war, welche für die Ableitung der Bernoullischen Gleichung vorausgesetzt wurde. Daraus folgt im Einklange mit der kinetischen Gastheorie, daß lediglich der Druck eines Gases eine Funktion der Geschwindigkeit seiner Moleküle ist.

Weiter wäre noch zu erwähnen, daß für die Ableitung der Bernoullischen Gleichung die Annahme eines Geschwindigkeitspotentials nicht nötig ist. Die einzige Beschränkung entsteht durch die Forderung nach einer stationären Bewegung, welche befriedigt ist, wenn wir annehmen, daß das Molekül bei der Übertragung seiner Energie als Druck auf eine Wand nicht eine Ecke, sondern einen kleinen Bogen beschreibt.

Diese Forderung kann das theoretische Resultat nicht beeinträchtigen, da die Formel nur bestimmte Beziehungen feststellt, ohne auf das tatsächliche Geschehen der Druckmitteilung und seiner Art Rücksicht zu nehmen.

Über eine Intensitätsbeeinflussung der Balmerserie im Kanalstrahl durch schwache Magnetfelder.

Von **S. Levy** und **H. Rausch v. Traubenberg** in Prag.

(Eingegangen am 4. Juli 1929.)

Es wurde die Beeinflussung der Intensität der einzelnen Balmerlinien im Kanalstrahl durch schwache magnetische Felder (etwa 10 bis 50 Gauß) untersucht; die Feldrichtung wurde in verschiedener Weise zur Kanalstrahlrichtung und Visionsrichtung orientiert. Dabei ergab sich eine deutliche Schwächung der Intensität der Balmerlinien, die mit steigender Gliednummer zunahm. Die Schwächung betrifft wesentlich die zur Kanalstrahlrichtung parallele Komponente der Emission, läßt sich aber nicht allein durch die früher gegebene Deutung der Depolarisation des Kanalstrahllichtes durch magnetische Felder erklären. Vielmehr führen die jetzt gefundenen Resultate zu der Annahme einer Veränderung der Anregungs- oder Störungsbedingungen des Leuchtens durch das Feld.

In einer früheren Arbeit* haben wir gezeigt, daß durch schwache magnetische Felder die Lichtemission des Wasserstoffkanalstrahles in der Weise beeinflußt wird, daß in der Kraftlinienrichtung senkrecht zur Kanalstrahlrichtung eine Drehung der Polarisationsebene beobachtet wird, die von einer Depolarisation begleitet ist. Senkrecht dazu beobachtet man nur Depolarisation; im großen und ganzen handelt es sich dabei um eine ganz ähnliche Erscheinung, wie bei der polarisierten Resonanzfluoreszenz, weshalb auch die Hanleschen Deutung übernommen werden konnte. In stärkeren Feldern (etwa 30 bis 50 Gauß) zeigten sich aber gewisse Abweichungen von der Theorie, welche nicht durch die Ungenauigkeit der Messungen erklärt werden konnten. So war z. B. der Grenzwert des Drehungswinkels für ein starkes Feld nicht 45°, wie es die Theorie verlangt, sondern etwa 30° (siehe Fig. 1 l. c.). Die Dämpfungskonstante in der Formel für die Drehung $\varphi = \frac{1}{2}\operatorname{arctg}\left(\frac{L}{k}\right)$ schien selbst eine Funktion des Feldes zu sein, und zwar eine derartige, daß mit wachsender Feldstärke die Dämpfung zunimmt. Diese Vergrößerung der Dämpfung kann herrühren von der Vergrößerung des Störungsquerschnittes infolge der Larmorpräzession der angeregten teilweise ausgerichteten Oszillatoren. Danach sollte man eine Schwächung des polarisierten Anteils der Emission durch das Feld erwarten. Diese Annahme würde auch den zu kleinen Polarisationsgrad erklären, der von uns in der Kanalstrahlrichtung im stärkeren Felde (etwa 50 Gauß) beobachtet wurde: 3 % statt 7 %, wie

* H. Rausch v. Traubenberg und S. Levy, ZS. f. Phys. **44**, 549, 1927.

die Theorie verlangt. Auch die zu starke Depolarisation im transversalen Felde dürfte hiernach eine Erklärung finden (siehe Fig. 4 l. c.).

Anläßlich einer anderen Untersuchung bemerkten wir tatsächlich eine deutliche Schwächung der Balmerlinien im Magnetfeld. Die dabei benutzte Anordnung war folgende. Die Entladungsröhre war an der Kathode verengt und hatte dort 20 mm Durchmesser. Die Kathode hatte eine Bohrung von 2 mm. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch hergestellt und die Röhre mit einer Cencopumpe evakuiert. Die Röhre wurde mit einer Stabilivoltanlage von Siemens & Halske betrieben, und zwar mit 17 kV und 3 mA bei etwa 0,1 mm Druck. Stromstärke und Spannung an der Röhre wurden dauernd kontrolliert und konstant gehalten. Zur Aufnahme des Spektrums diente ein Zweiprismenapparat. Der Kanalstrahl wurde mit einem Kondensor auf einen Graukeil mit aufgelegtem durchsichtigen Millimetermaßstab und dieser wieder mit einem zweiten Kondensor durch ein Nicol auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Die Visionsrichtung war dabei senkrecht zur Kanalstrahlrichtung.

Bei der Messung der Intensitätsänderung hielten wir uns nach Möglichkeit an der von Dorgelo* beschriebenen Methode, mit der Abänderung, daß erstens statt des Stufenabschwächers ein kontinuierlicher Graukeil (nach Goldberg) verwendet wurde, und zweitens, daß die zu vergleichenden Linien naturgemäß nicht gleichzeitig aufgenommen wurden. Auf dieselbe Platte wurden nacheinander die Aufnahme mit und ohne Feld gemacht unter genauer Beibehaltung der Entladungsbedingungen und mit gleicher Expositionszeit (von 10 Minuten bis zu 1 Stunde, je nach der Linie, so daß die Schwärzungen sämtlich im normalen Gebiet lagen). Zur Ausmessung wurden nur solche Platten verwendet, bei welchen die Schwärzungen des Viellinienspektrums mit und ohne Feld merklich gleich waren. Um die gleichmäßige Beleuchtung des Spektrographenspaltes zu kontrollieren, wurden wiederholt Aufnahmen gemacht, wobei der Keil durch eine durchsichtige Glasplatte ersetzt war.

Die Ausmessung der Platten geschah teils so, daß die Schwärzungskurve aus der Linie der feldfreien Aufnahme photometrisch aufgenommen und aus ihr die Intensität der magnetisch geschwächten Linie entnommen wurde; teils visuell durch direkten Vergleich, was viel Arbeit ersparte. Die beiden Arten der Messung zeigten eine genügende Übereinstimmung.

In der Tabelle 1 sind die Resultate für die senkrechte Zuordnung der Visions-, Feld- und Kanalstrahlrichtungen (transversale Stellung)

---

* H. B. Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 756, 1925.

zusammengefaßt. In Spalte 2 bis 5 ist das Verhältnis I_m/I_0 = Intensität im Felde zu Intensität ohne Feld, und zwar für die zur Kanalstrahlrichtung parallele Komponente eingetragen.

Tabelle 1. Transversales Feld, Nicol parallel.

Nummer der Platte	I_m/I_0			
	H_α	H_β	H_γ	H_δ
179	—	0,71	0,66	—
180	—	0,75	0,67	—
188	—	0,73	0,67	0,63
190	—	0,75	0,67	0,61
197	—	0,77	0,68	0,65
219	0,85	0,75	0,67	—
220	0,82	0,74	0,66	—

Daraus ergeben sich für die parallele Komponente im transversalen Felde folgende Schwächungen in Prozenten für

H_α	H_β	H_γ	H_δ
16	26	33	37

Tabelle 2 gibt das Verhältnis I_m/I_0 in einem Felde parallel zur Visionsrichtung (longitudinale Stellung).

Tabelle 2. Longitudinales Feld, Nicol parallel.

Nummer der Platte	I_m/I_0		
	H_β	H_γ	H_δ
208	0,80	0,71	—
210	0,82	0,77	0,71
212	0,81	0,75	—
215	0,79	0,75	—

Die Schwächung in Prozenten ist in diesem Falle für

H_β	H_γ	H_δ
20	25	29

In der Tabelle 3 sind die entsprechenden Resultate bei der senkrechten Nicolstellung im transversalen Felde angeführt.

Tabelle 3. Transversales Feld, Nicol senkrecht.

Nummer der Platte	I_m/I_0		
	H_β	H_γ	H_δ
184	1	0,89	0,84
192	1	0,87	0,82
196	1	0,82	0,77

Daraus ergibt sich für die Schwächung in Prozenten für

H_β	H_γ	H_δ
0	14	19

Entsprechende Aufnahmen im longitudinalen Felde für die senkrechte Komponente zeigten keine merkliche Beeinflussung.

Die angeführten Messungen waren bei einer Feldstärke von etwa 30 Gauß gemacht. Schon bei 10 Gauß zeigte sich eine deutliche Schwächung. Eine Steigerung des Feldes auf etwa 200 Gauß ergab keine merkliche Vergrößerung des Effektes im Vergleich zu der Feldstärke von 30 Gauß. Ein eventueller Einfluß des Druckes ließ sich bei unseren Versuchsbedingungen (gleicher Druck im Beobachtungs- und Entladungsraum) nicht näher feststellen.

Ferner haben wir versucht, die magnetische Beeinflussung der ruhenden und der bewegten Intensität getrennt zu beobachten. Zu diesem Zwecke wurde der Kanalstrahl unter einem Winkel von 45° anvisiert, so daß die bewegte Intensität im Spektrum gesondert erschien. Es zeigte sich, daß durch das Feld sowohl der Dopplerstreifen, als auch die unverschobene Linie geschwächt wurden, die bewegte Intensität scheinbar in stärkerem Maße. Doch haben wir hier vorläufig von quantitativen Messungen abgesehen.

Diskussion der Resultate. Bereits früher wurde von H. Bärwald* eine Schwächung von H_γ im magnetischen Felde beobachtet (bei seinem Nachweis, daß nicht die positiven Teilchen Träger der Emission sind). Allerdings war die Zuordnung von Kanalstrahl- und Visionsrichtung anders als bei uns, indem er in der Richtung des Kanalstrahles beobachtete. Auch waren die von ihm verwendeten Felder von anderer Größenordnung (mehrere tausend Gauß). Wir konnten bei der gleichen Zuordnung der Richtungen bei unseren sehr schwachen Feldern keine

* H. Bärwald, Ann. d. Phys. **34**, 883, 1911.

Intensitätsschwächung feststellen, so daß die von Bärwald gefundenen Resultate wohl nicht mit unseren Ergebnissen in direktem Zusammenhang stehen.

Von W. Hanle und B. Quarder* wurde inzwischen eine Schwächung der Quecksilberlinien bei Elektronenstoßanregung durch schwache magnetische Felder beobachtet. Bei einigen unserer Aufnahmen traten auch diese Linien durch absichtliche Zuführung von Hg-Dampf auf, da wir diese Linien ursprünglich als Basislinien verwenden wollten. Wir konnten bei unseren Versuchsbedingungen keine merkliche Beeinflussung dieser Linien durch das magnetische Feld feststellen.

Was die Deutung unserer Resultate betrifft, so könnte man zunächst daran denken, daß die Schwächung im magnetischen Felde auf geometrische Gründe zurückzuführen sei. Die Vorstellung des klassischen Oszillators (Hanle) verlangt eine Schwächung der parallelen Komponente um die Hälfte sowohl im transversalen, als auch im longitudinalen Felde, dagegen eine entsprechende Verstärkung für die senkrechte Komponente im longitudinalen Felde und im transversalen keine Änderung der Intensität. Ein solches Verhalten zeigte sich bei unseren Versuchen jedoch nicht, indem, wie aus den Tabellen hervorgeht, die parallele Komponente im transversalen und longitudinalen Felde verschieden stark geschwächt wird; bei der senkrechten trat die erwartete Verstärkung im longitudinalen Felde nicht auf, im transversalen, wo keine Änderung zu erwarten war, dagegen eine Schwächung.

Ein Teil der Schwächung könnte vielleicht als eine sekundäre Erscheinung gedeutet werden, indem man annimmt, daß die Elektronen, die bei dem Umladungsprozeß entstehen, magnetisch beeinflußt werden. Doch kann, wie man aus dem verschiedenen Verhalten der Komponenten im transversalen und longitudinalen Felde sieht, der Effekt jedenfalls nicht allein auf diese Ursache zurückgeführt werden.

Somit erscheint uns die Annahme plausibel, daß durch das Feld, wie in der Einleitung erörtert wurde, die Anregungs- oder Störungsbedingungen des Leuchtens verändert werden, etwa in der Weise, daß der Störungsquerschnitt durch die Larmorpräzession vergrößert oder die Anregungswahrscheinlichkeit verkleinert wird, bzw. beides.

Wie die Tabellen zeigen, steigt die Schwächung mit wachsender Gliednummer der Linie. Da einerseits die Schwächung im wesentlichen die parallele Komponente der Emission betrifft, andererseits die Schwächung

---

* W. Hanle und B. Quarder, ZS. f. Phys. **54**, 819, 1929.

von der Größenordnung des Polarisationsgrades (bei H_α und H_β) ist, so scheint die Vermutung berechtigt, daß der Polarisationsgrad mit steigender Gliednummer wächst. Für H_α und H_β haben wir das schon früher direkt gemessen.

Zum Schlusse möchten wir dem Ministerium für Schulwesen und Volkskultur in Prag unseren besten Dank dafür aussprechen, daß es dem einen von uns (Levy) die Beendigung dieser Arbeit ermöglichte.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sind wir für die Überlassung einer großen Stabilivoltanlage von Siemens & Halske, durch welche die Durchführung auch der vorliegenden Untersuchung ganz wesentlich gefördert wurde, zu größtem Danke verpflichtet.

Prag, Physikalisches Institut der Deutschen Universität, Juli 1929.

Das Wärmeleitvermögen des Eises.

Von **S. Arzybyschew** und **I. Parfianowitsch** in Irkutsk.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1929.)

Es wurde eine Neubestimmung des Wärmeleitvermögens des Eises vorgenommen und dafür der Wert $(55 \pm 0{,}8) \cdot 10^{-4}$ cal/cm . sec gefunden.

Das Wärmeleitvermögen des Eises, eine wichtige physikalische Konstante, ist bis jetzt noch nicht genau bestimmt. In Landolts Tabellen finden wir Werte, die zwischen 0,0057 (Neumann) und 0,0021 (Forbes) liegen.

Deshalb haben wir im vorigen Jahre noch eine Bestimmung dieser Konstante vorgenommen* und jetzt dieselbe mit einer verbesserten Apparatur wiederholt (Fig. 1).

Der Apparat besteht aus einem Hartgummigefäß *A* mit kupfernem Boden *B* und einem kleineren dickwandigen Hartgummigefäß *C*, das einen Durchmesser von 5 cm und eine Höhe von 4 cm hat und an die Platte *B* angeschraubt ist. In diesem Gefäß ist ein Thermoelement (Kupfer-Konstantan) befestigt. Seine obere Lötstelle ist in ein Glaskügelchen mit Quecksilber eingeschmolzen, die untere Lötstelle ist mit einer Silberscheibe von 1 cm Durchmesser und 0,1 mm Dicke verlötet. Diese Scheibe war 3 mm hoch über der Platte *B* mittels dreier Ebonitstückchen angebracht. Durch den Pfropfen *O* ist eine Ebonitstange *E* durchgelassen, die mit einer Feder zur Schraube des Palmer *F* gezogen ist.

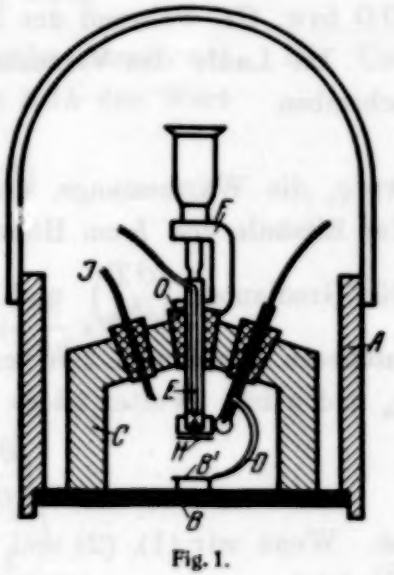


Fig. 1.

Am Ende der Stange ist eine leichte Messingplatte *H* mit Platinkontakt angehängt, die den Strom in einem Zeiger schließt, sobald die Stange die Oberfläche eines Gegenstandes berührt. Der Apparat wurde mit destilliertem, unter Vakuum ausgekochtem und bis 0° C abgekühltem Wasser gefüllt** und in ein Kupfergefäß mit Quecksilber ge-

* S. Arzybyschew und I. Parfianowitsch, ZS. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1928, Heft 5.

** Um die Temperatur des Wassers zu kontrollieren, diente ein Zusatzthermoelement *J*. Alle Zuleitungen befanden sich bei 0°, da das Gefäß *A* bis an den oberen Rand mit Schnee-Wassermischung gefüllt war.

stellt. Dieses Gefäß befand sich in einer Mischung von Schnee und Kochsalz und war auf — 14 bis — 18° abgekühlt.

Auf der Platte B bildete sich eine planparallele, vollkommen durchsichtige Eisschicht. Wenn sie die untere Lötstelle des Thermoelements berührte, zeigte das Galvanometer eine Temperaturerniedrigung, die wir von diesem Moment an registrierten.

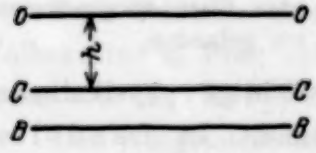


Fig. 2.

Ist BB (Fig. 2) der Boden des Gefäßes C, CC die Ebene, wo die untere Lötstelle des Thermoelements eingefroren ist, OO die Grenze Eis–Wasser und h die Höhe des Eises über der Ebene CC, so erhalten wir folgende Formeln:

$$\left.\begin{aligned} \lambda\left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_0 \cdot dt &= q_0 = \xi\,\varrho\,dt, \\ \lambda\left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_c \cdot dt &= q. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

λ bedeutet hier das Wärmeleitvermögen, ξ die Schmelzwärme, ϱ die Dichte des Eises, T die Temperatur, q_0 und q den Wärmestrom durch die Ebenen OO bzw. CC während der Zeit dt, bezogen auf 1 cm² des Querschnitts.

Im Laufe des Versuchs kühlt sich das Eis ab. Also kann man schreiben

$$q - q_0 = q_1, \tag{2}$$

wo q_1 die Wärmemenge, die infolge der Abkühlung in der Zeit dt aus der Eissäule von h cm Höhe und 1 cm² Querschnitt herausströmt. Was die Gradienten $\left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_0$ und $\left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_c$ betrifft, so sind sie nur wenig vom mittleren Gradienten T/h verschieden, da q_1 sehr klein im Vergleich mit q_0 und q ist. Weiter ist es klar, daß

$$\left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_c > \frac{T}{h} > \left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_0 \tag{3}$$

ist. Wenn wir (1), (2) und (3) berücksichtigen, so kommen wir zu zwei Ungleichungen

$$\lambda\,\frac{T}{h}\,dT > \varrho\,\xi\,dh, \tag{4}$$

$$\lambda\,\frac{T}{h}\,dt < \xi\,\varrho\,dh + q_1 = \xi\,\varrho\,dh + \frac{\varrho\,c}{2}\,d(hT), \tag{5}$$

die die Grenzwerte für λ bestimmen. T bedeutet die Temperatur in der Ebene CC, c die spezifische Wärme des Eises. Statt q_1 schreiben wir

$\frac{\varrho c}{2} d(hT)$, da man annehmen darf, daß zur Zeit t eine Eisschicht der Dicke h mit einer mittleren Temperatur $T/2$ vorliegt und nach Ablauf der Zeit dt ihre Dicke $h + dh$ und ihre mittlere Temperatur $\frac{T + dT}{2}$ beträgt. Diese Voraussetzung ist durchaus berechtigt, da bei der Berechnung von q_1, das sehr klein im Vergleich zu $\xi \varrho dh$ ist, der Gradient als konstant angenommen werden kann.

Aus (4) und (5) folgt

$$\lambda > \frac{\xi \varrho H^2}{2 \Sigma}, \tag{6}$$

$$\lambda < \frac{\xi \varrho H^2}{2 \Sigma} + \frac{\varrho c}{2 \Sigma} \int h d(hT). \tag{7}$$

H bedeutet hier die Dicke des Eises über der Ebene CC am Ende des Versuchs, und $\Sigma = \int T dt$.

Weiter können wir schreiben

$$\int h d(hT) = H^2 \overline{T} - \int T h dh,$$

wo $\overline{T}$ die Temperatur am Ende des Versuchs bezeichnet. Die Ungleichung (7) bleibt erhalten, wenn wir statt $h dh$ den Wert

$$\frac{\lambda T . dt}{\varrho \xi} - \frac{c}{2 \xi} h d(hT)$$

aus (5) einsetzen. Wir bekommen

$$\int h d(hT) = H^2 \overline{T} - \frac{\lambda}{c \xi} S + \frac{c}{4 \xi} H^2 \overline{T}^2,$$

wo S das Integral $\int T^2 dt$ bedeutet.

Dieser Ausdruck in (7) eingesetzt, liefert

$$\lambda = \frac{\xi \varrho H^2 \left(1 + \frac{c \overline{T}}{\xi}\right)}{2 \Sigma \left(1 + \frac{\varrho}{2 \xi} \cdot \frac{S}{\Sigma}\right)}. \tag{8}$$

Wie aus unseren Versuchen ersichtlich ist, unterscheiden sich beide Grenzen für λ höchstens um 2,4 %. Für den wahren Wert der Wärmeleitfähigkeit nehmen wir den arithmetischen Mittelwert der beiden Grenzwerte und machen so einen Fehler, der jedenfalls weniger als 1,2 % beträgt.

Wenden wir uns zu der Auswertung der Beobachtungsfehler. H wurde mit dem beschriebenen Palmer bis auf 0,02 mm genau gemessen, was einen Fehler von 0,25 % ausmacht. Die Temperatur wurde bis auf 0,5 % genau gemessen. Das $\int T dt$ wurde graphisch ausgewertet, indem die Werte von T und t auf Millimeterpapier aufgetragen wurden und der Flächeninhalt der Figur mit einem Planimeter gemessen wurde. Eine solche Kurve ist in der Fig. 3 wiedergegeben. Für c nehmen wir den Wert 0,5 cal/g grad, für ξ den Wert 79,9 cal/g (Landolts Tabellen) und für ϱ den Wert 0,9174 g/cm mit einem Fehler von 0,02 %*. Der Fehler in den Zeitbestimmungen konnte vernachlässigt werden.

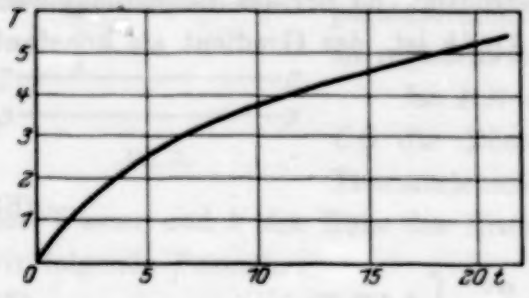


Fig. 3.

Somit erreicht der Fehler einer einzelnen Beobachtung im Maximum 1,2 %.

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Nr.								
1	$22^m\ 39^s$	4,70°	0,778	4070	15 000	545	555	550
2	14 14	5,95	0,700	3320	15 000	541	554	548
3	18 59	5,36	0,774	3990	16 200	551	562	557
4	23 58	5,31	0,875	5110	21 000	549	560	555
5	20 40	6,23	0,872	5120	24 700	545	557	551
6	21 06	5,36	0,813	4400	18 100	551	562	556
7	29 11	5,54	1,022	7040	31 400	544	555	550
8	25 49	5,90	0,974	6290	29 000	553	566	560
9	33 30	4,65	0,998	6600	24 200	553	563	558

Aus dieser Tabelle folgt für λ der Wert $554 \cdot 10^{-5}$ mit einem Fehler von 0,3 %.

Der Beobachtungsfehler muß noch um 1,2 % vermehrt werden wegen der Unstrenge der Theorie. So bekommen wir schließlich $\lambda = 55 \cdot 10^{-4}$ mit einem Fehler von 1,5 %.

Nachdem unsere Arbeit beendigt war, haben wir die Gelegenheit gehabt, die Abhandlungen von Neumann, Straneo und Forbes** kennenzulernen.

---

* S. Arzybyschev und I. Parfianowitsch, l. c.

** G. Forbes, Proc. Roy. Soc. London **8**, 62, 1857; J. Neumann, Phys. Mag. **25**, 63, 1863; P. Straneo, Atti Acc. **144**, 262, 1897.

Es erwies sich, daß unsere Methode prinzipiell mit der Forbesschen übereinstimmt. Dieser Forscher tauchte in Wasser ein Gefäß mit einer Mischung von Schnee und Kochsalz ein und ließ auf seinem Boden eine Eisschicht wachsen. Dabei nahm er an, daß während des Versuchs die Temperatur des Gefäßbodens konstant und gleich der Temperatur der Schneemischung war. Diese Voraussetzungen sind nicht zuverlässig, wie unsere Versuche es bewiesen haben*, und deshalb sind die Ergebnisse von Forbes unrichtig.

Neumann und Straneo haben sich einer ganz anderen Methode bedient und Zahlen gefunden, die gut mit den unserigen übereinstimmen.

Irkutsk, Institut für Biologie und Geographie.

* l. c.

Zur Natur des elektrischen Durchschags fester Körper.

Von **P. Böning** in Woosung, China.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1929.)

Von anderen als den üblichen Vorstellungen vom Mechanismus des elektrischen Durchschlags ausgehend werden Durchschlagsfunktionen (Durchschlagsspannung abhängig von der Dicke und Temperatur des Isolierstoffs) abgeleitet und mit Messungsergebnissen verglichen.

§ 1. Einleitung. Das Problem des elektrischen Durchschlags fester Körper ist in dieser Zeitschrift * wiederholt behandelt worden. Die Untersuchungen hatten den Zweck, die bestehenden Theorien des Durchschlags (Wärmetheorie von Wagner u. a., wärme-elektrische Theorie von Rogowski) auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Das Ergebnis war, daß die experimentellen Befunde im allgemeinen wohl durch die entsprechend modifizierten Theorien gedeutet werden können, daß aber doch Punkte vorhanden sind, die sich der Erklärung entziehen. Im folgenden wird gezeigt werden, daß sich auf Grund gänzlich anderer Vorstellungen von der Natur des Durchschlags Beziehungen ableiten lassen, die den Meßergebnissen in bester Weise gerecht werden. Verfasser hat bereits früher ** die allgemeine Theorie entwickelt. Hier sei besonders auf den Einfluß eingegangen, den die Leitfähigkeit und die Temperatur der Stoffe auf den Gang der Durchschlagsfunktion ausüben. Eine kurze Darstellung der Grundvorstellungen sei vorausgeschickt.

§ 2. Grundvorstellungen. a) Folgende Erfahrungstatsachen werden miteinander verknüpft:

1. Die Leitung in festen Isolierstoffen ist elektrolytischer Natur.

2. An der Grenze zweier Medien, von denen das eine dissoziierte Ionen enthält, wird ein Teil entweder der Kationen oder Anionen adsorbiert.

Die adsorbierten Ionen werden Grenzionen, die sie zur Neutralität ergänzenden Ionen Ergänzungsionen genannt.

3. Aus 1. folgt, daß in den Stoffen zusammenhängende, elektrolyterfüllte Kanäle vorhanden sein müssen, die den Stromdurchgang ermöglichen, da die Stoffe an sich als nicht leitend betrachtet werden.

---

* L. Inge, N. Semenoff und A. Walther, Über den Durchschlag fester Isolatoren. ZS. f. Phys. **32**, 273, 1925. L. Inge und A. Walther, Durchschlag von Isolatoren bei hohen Temperaturen, ebenda **34**, 15, 1925. Durchschlag von Glas, ebenda **37**, 292, 1926.

** P. Böning, Zur Theorie des elektrischen Durchschlags I, II, III. Arch. f. Elektrot. **20**, 88, 503, 1928; **21**, 161, 1928.

Denn es hat sich gezeigt, daß die Leitfähigkeit durch besondere Maßnahmen stark beeinflußt werden kann (z. B. durch Trocknung der kolloidalen Isolierstoffe oder durch häufiges Neukristallisieren der Kristalle). Die Kanalwände bieten Grenzflächen, und hieraus wird das Auftreten der Ionenadsorption gefolgert.

b) Wird ein solcher Stoff einem elektrischen Felde ausgesetzt, so kommt ein Strom in ihm entsprechend seiner elektrolytischen Leitfähigkeit zustande. Außerdem — hinreichende Feldstärke vorausgesetzt — wandern die Ergänzungsionen ab, und die adsorbierten Grenzionen bilden ortsfeste Raumladungen. Je nachdem, ob alle Ergänzungsionen entfernt (ausgeschieden oder sehr nahe einer Elektrode zusammengedrängt) worden sind, oder ob sie sich nur verschoben haben, sind zwei Fälle zu unterscheiden.

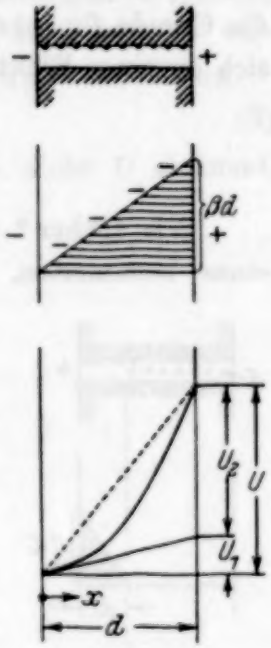


Fig. 1.
Ergänzungsionen entfernt.

§ 3. Ableitung der Durchschlagsfunktionen. Eine Scheibe aus Isolierstoff sei mit gleich großen, planparallelen Elektroden versehen und der Gleichspannung U ausgesezt.

1. Fall. Alle Ergänzungsionen (hier positiv angenommen) ausgeschieden (Fig. 1).

Im ersten Augenblick des Anlegens der Spannung fließt ein Strom J durch den Stoff:

$$J = \frac{U}{R}.$$

Ist das Spannungsgefälle hinreichend groß, so wandern die Ergänzungsionen vollständig ab; von den negativen Grenzionenladungen geht dann ein Kraftfluß nach der positiven Elektrode. Dies ist gleichbedeutend mit dem Auftreten einer Gegenspannung.

Es sei q = Anzahl der Grenzionenladungen in einer Schicht von der Dicke der Längeneinheit und der Fläche F, $4\pi q x = \beta x$ = Kraftfluß der Grenzionenladungen einer Schicht von der Dicke x, ε = Dielektrizitätskonstante des Stoffes, dann berechnet sich die Gegenspannung U_2 aus $dU_2 = \frac{\beta x}{\varepsilon F} dx$

$$U_2 = \frac{\beta}{\varepsilon F} \int_{x=0}^{x=d} x\, dx = \frac{\beta d^2}{2 \varepsilon F} = b d^2.$$

Für die Aufrechterhaltung eines Stromes bleibt somit die Spannung

$$U_1 = U - U_2.$$

Ist ferner

$$R = \frac{\varrho \cdot d}{F} \quad (\varrho = \text{spez. Widerstand}),$$

so schreibt sich die Spannungsverteilungsfunktion

$$U = U_1 + U_2 = \frac{J \cdot \varrho}{F} d + b d^2. \tag{1}$$

Die Spannung verteilt sich auf die Dicke des Stoffes nach einer um die Gerade U_1 gehobenen Parabel. Das größte Spannungsgefälle befindet sich an einer Elektrode (hier rechts in Fig. 1) und beträgt

$$\left.\frac{dU}{dx}\right|_{x=d} = \frac{J \cdot \varrho}{F} + 2bd.$$

Wie früher* wird die Annahme getroffen, daß beim Überschreiten eines bestimmten, für einen Stoff charakteristischen Wertes (a) des Spannungsgefälles der Durchschlag einsetzt. Den Vorgang hierbei kann man sich folgendermaßen vorstellen. Die Grenzionen, die von den Adsorptionskräften gebunden sind, werden beim Erreichen der Durchschlagfeldstärke abgerissen. Dies geschieht mit einer gewissen Plötzlichkeit (relaisartig) und hat als Folgeerscheinungen starke Wärmeentwicklung, Bildung von Gasen und Zerstörung des Stoffes.

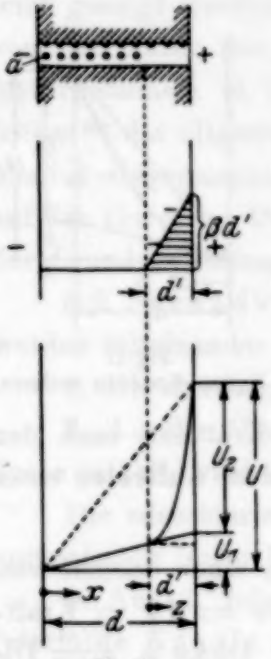


Fig. 2.
Ergänzungsionen (a) um d' verschoben.

Wird demnach das Maximalspannungsgefälle an einer Elektrode gleich a = Durchbruchfestigkeit gesetzt und diese Beziehung als Bedingungsgleichung in die Gleichung (1) eingesetzt, so ergibt sich die Durchschlagsfunktion

$$U_D = ad - bd^2. \tag{2}$$

2. Fall. Ergänzungsionen nur verschoben (Fig. 2).

Wenn die Spannung U sinkt, so muß gemäß Gleichung 1 die Stromstärke J fallen. Dies kann aber nur so weit gehen, bis ein Mindestwert erreicht ist. Denn um das Abwandern der Ergänzungsionen hervorzurufen, muß eine Mindestfeld-

* Vgl. Fußnote ** auf S. 446.

stärke vorhanden sein. Der geringste Wert des Spannungsgefälles liegt hier an der linken Elektrode (Fig. 2), und beträgt

$$\left.\frac{dU}{dx}\right|_{x=0} = \frac{J \cdot \varrho}{F}.$$

Für einen bestimmten Stoff und bei bestimmter Temperatur wird der Mindestfeldstärke ein bestimmter Wert c zukommen, so daß zu setzen ist

$$U_1 = cd.$$

Wenn also die Spannung weiter fällt, so kann schließlich nur der zweite Summand U_2 kleiner werden, d. h. es muß $d' < d$ eingesetzt werden. Dies bedeutet, daß sich die Ergänzungsionen nur um die Strecke d' verschieben (Fig. 2). Es ergibt sich eine neue Spannungsverteilung.

$$U = cd + bd'^2. \tag{3}$$

Zu der gleichen Beziehung gelangt man, wenn nicht U abnimmt, sondern die Dicke d wächst.

Nun ist d' abhängig von U und beträgt

$$d' = \sqrt{\frac{U - cd}{b}}.$$

Das Maximalspannungsgefälle ist jetzt

$$\left.\frac{dU}{dx}\right|_{x=d'} = c + 2bd'$$

und wird wieder gleich a gesetzt.

Aus

$$c + 2b\sqrt{\frac{U - cd}{b}} = a$$

ergibt sich die weitere Durchschlagsfunktion:

$$U_D' = \frac{(a-c)^2}{4b} + cd \tag{4}$$

$$= k + cd.$$

§ 4. Diskussion der Durchschlagfunktionen. Die erste Funktion (2) ist unabhängig, die zweite (4) abhängig von c. Besondere Werte dieses Parameters:

a) $c \sim 0$, sehr große Verschiebbarkeit der Ergänzungsionen (d. h. kleine Mindestfeldstärke).

Dann ist

$$U_D' = \frac{a^2}{4b}. \tag{4a}$$

Andererseits durchläuft die Funktion U_D ein Maximum bei

$$d_1 = \frac{a}{2b},$$

wobei

$$U_{D\,\max} = \frac{a^2}{4b};$$

also tangiert die Parabel (2) die Gerade (4a) (parallel zur Abszisse) im Scheitel (Fig. 3, I).

Unter den gemachten Voraussetzungen gilt die Durchschlagsfunktion (2) nur bis zum Scheitel; für $d > d_1$ gilt die Funktion 4a.

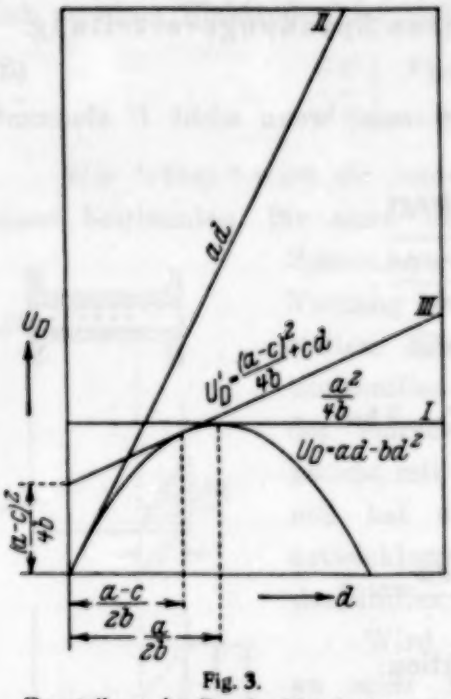


Fig. 3.
Darstellung der Durchschlagsfunktionen (U_D bzw. U_D').

b) $c = a$, geringe Verschiebbarkeit der Ionen.

In diesem Falle wird

$$U_D' = ad, \tag{4b}$$

d. h. die diese Funktion darstellende Gerade fällt mit der Anfangstangente der Parabel (2) zusammen (bei $d = 0$) (Fig. 3, II).

c) $a > c > 0$, allgemeiner Fall.

Die Gerade (4) tangiert die Parabel (2) im Punkte

$$d_2 = \frac{a-c}{2b},\quad U_D' = \frac{(a-c)^2}{4b} + cd_2.$$

§ 5. Einfluß der Temperatur. In den Durchschlagsfunktionen kommen die Parameter vor

$a =$ Maximumfeldstärke (V/cm), die die Grenzionen zur Ablösung bringt,

$c =$ Minimumfeldstärke (V/cm), die zur Verschiebung der Ergänzungsionen notwendig ist,

$b =$ Größe (V/cm^2), die die Grenzionendichte charakterisiert.

Es ist wohl sicher anzunehmen, daß alle drei Parameter von der Temperatur abhängen.

Diese Abhängigkeiten seien diskutiert, wobei zunächst vorausgesetzt werde, daß zwei der Größen (etwa a und b) konstant sind, bzw. so wenig von der Temperatur beeinflußt werden, daß Konstanz angenommen werden kann.

a) Der Parameter c bedeutet die Mindestfeldstärke, die vorhanden sein muß, um die Ergänzungsionen gegenüber den Festhaltekräften und den Widerständen in Bewegung zu setzen. Mißt man den Widerständen die größere Bedeutung zu, und stellt man sie in Parallele zu dem elektrolytischen Widerstande, so gelangt man zu einem Zusammenhang der Größe c mit der Temperatur. Wie der elektrolytische Widerstand mit der Temperatur bedeutend abnimmt, so wird auch c in gleichem Sinne von der Temperatur beeinflußt.

Auf die Fig. 3 übertragen heißt das: bei steigender Temperatur geht die Gerade, entsprechend

$$U_D' = \frac{(a-c)^2}{4b} + cd$$

aus der Lage II nach III und im Grenzfall in die Lage I über, während die Parabel voraussetzungsgemäß unverändert bleibt.

b) Die beiden anderen Größen a und b können gemeinsam behandelt werden. Sie kennzeichnen beide das Maß der Adsorption: der Parameter b beschreibt die Menge der adsorbierten Ionen, die unter sonst gleichen Umständen (Art der Stoffe) von der Grenzflächenentwicklung abhängt; der Parameter a mißt die Größe der Adsorptionskraft. Soweit Erfahrungen vorliegen, nimmt die Adsorption meist mit steigender Temperatur ab, wenn auch Fälle bekannt sind, wo sie zunimmt. Ob sich hierbei die eine oder andere Größe mehr ändert, kann nicht ohne weiteres entschieden werden; wahrscheinlich ist aber, daß, wenn a sich ändert, sich auch b in gleichem Maße und Sinne ändert. In der Durchschlagsfunktion (2) kommt das dadurch zum Ausdruck, daß

$$d_1 = \frac{a}{2b}$$

bei einer Änderung der Temperatur konstant ist, was bedeutet, daß die Lage des Maximums (über d_1) unverändert bleibt.

Das Maximum selber

$$U_{D\,\max} = \frac{a^2}{4b}$$

nimmt jedoch mit steigender Temperatur ab.

c) Wird weiterhin angenommen, daß sich a und daher auch b in ähnlicher Weise wie c mit der Temperatur ändern (was zwar nicht notwendig, aber doch wahrscheinlich ist, weil a und c nicht nur von gleicher

Dimension sind, sondern auch beide eine Ionenhemmung charakterisieren, und b mit a zusammenhängt), und setzt man

$$a = uc \text{ und } b = vc,$$

so folgt durch Einsetzen in Gleichung (4)

$$U'_D = c\left[\frac{(u-1)^2}{4v} + d\right],$$

oder, wenn $\frac{(u-1)^2}{4v} = d_f$ gesetzt wird (fiktives d):

$$U'_D = c\,(d_f + d). \tag{4c}$$

Dies ist die Gleichung einer Geraden, die beim Punkte $P\ (-d_f)$ die Abszisse schneidet. Ändert sich c, d. h. ändert sich die Temperatur, so gehen alle Geraden durch den Punkt P.

d) Schließlich sei der Zusammenhang des Parameters c mit dem spezifischen Widerstand ϱ betrachtet. Im Anfang war gesetzt worden

$$c = \frac{J \cdot \varrho}{F},$$

oder mit $F = 1$ $c = J \cdot \varrho$.

Der Wert c ist also gleich dem Produkt aus zwei Faktoren. Soll nun an den sonstigen Verhältnissen nichts geändert werden, also c konstant bleiben, so muß bei einer Änderung des einen Faktors sich der andere in entgegengesetztem Sinne ändern. Wird z. B. gesetzt

$$\varrho = \varrho_0 \cdot e^{-at},$$

so muß notwendig

$$J = \frac{J_0}{e^{-at}}$$

werden, so daß

$$c_0 = \text{const} = \left(\frac{J_0}{e^{-at}}\right)\varrho_0\, e^{-at}.$$

Ändert sich schließlich c nach dem Gesetz (t = Temperatur)

$$c = c_0 \cdot e^{-at}, \tag{5}$$

so würde gleichzeitig folgen:

$$\varrho = \varrho_0 \cdot e^{-2at}. \tag{6}$$

Setzt man (5) in (4c) ein, so ergibt sich

$$U'_D = (d' + d)\, c_0 \cdot e^{-at}$$

und bei konstanter Dicke d

$$U_D' = k \cdot e^{-\alpha t}. \tag{7}$$

Logarithmiert man beide Gleichungen (6) und (7), so erhält man

$$\ln \varrho = -2\alpha t + C_1 \tag{6a}$$

$$\ln U_D' = -\alpha t + C_2. \tag{7a}$$

Bei graphischer Darstellung mit logarithmischer Teilung der Ordinate würde die Gerade (6a) die doppelte Neigung haben wie die Gerade (7a).

§ 6. Vergleich mit Meßergebnissen. Außer den behandelten Einflüssen spielen noch andere beim Durchschlag mit, die eine erhebliche Änderung der Durchschlagspannung bedingen können. Es handelt sich ja um Vorgänge, die zu ihrem vollständigen Ablauf Zeit erfordern. Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Durchschlagspannung um so höher liegt, je kürzer die Beanspruchungsdauer oder je größer der zeitliche Spannungsgradient ist. Hiermit hängt auch die Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Frequenz bei Wechselspannung zusammen, wobei außerdem noch Resonanzphänomene auftreten können. Es erübrigt sich, auf die Schwierigkeiten einer einwandfreien Anordnung einzugehen. So finden sich in der Literatur wohl zahlreiche Meßergebnisse, die zwar praktische Bedeutung haben, die aber für die Prüfung der Theorie nicht zu verwerten sind, weil Faktoren vorhanden sind, die theoretisch noch nicht erfaßt werden können.

Es ist das Verdienst der russischen Physiker Lydia Inge und Alexander Walther*, zuerst methodische Messungen angestellt zu haben, bei denen nur die Temperatur und die Dicke des Stoffes variieren, alle anderen Einflüsse aber, insbesondere auch der der Zeit, so weit wie möglich ausgeschaltet sind. Die Ergebnisse (Steinsalz) seien hier herangezogen; allerdings ist zu bemerken, daß sie nicht mit Gleichspannung, sondern mit Wechselspannung erhalten sind.

Da die Frequenzabhängigkeit bei niederen Frequenzen (und hohen Temperaturen) nicht von wesentlicher Bedeutung zu sein scheint, wie Versuche bei 50 und 1000 Hertz zeigen, so liegt in der Verwendung von Wechselspannung ein gewisser Vorzug: die bei Gleichspannung auftretenden Zersetzungsprodukte können sich hierbei nicht so bemerkbar machen.

In der Fig. 4 und 5 sind die Meßpunkte für die Temperaturen 400 bis 700° aufgetragen (in Fig. 4 zusammen, in Fig. 5 teilweise in

* ZS. f. Phys. **34**, 15, 1925.

größerem Maßstab). Zugleich sind die theoretischen Kurven bzw. Geraden hindurchgelegt worden. Man erkennt, daß hier der oben erörterte Fall zutrifft, daß die Geraden $U'_D = f(d, t)$ durch einen Punkt (bei $-d_f = 8$ mm) in der Abszissenachse gehen, was bedeutet, daß die Parameter a, b, c in gleicher Weise von der Temperatur beeinflußt werden. Dann

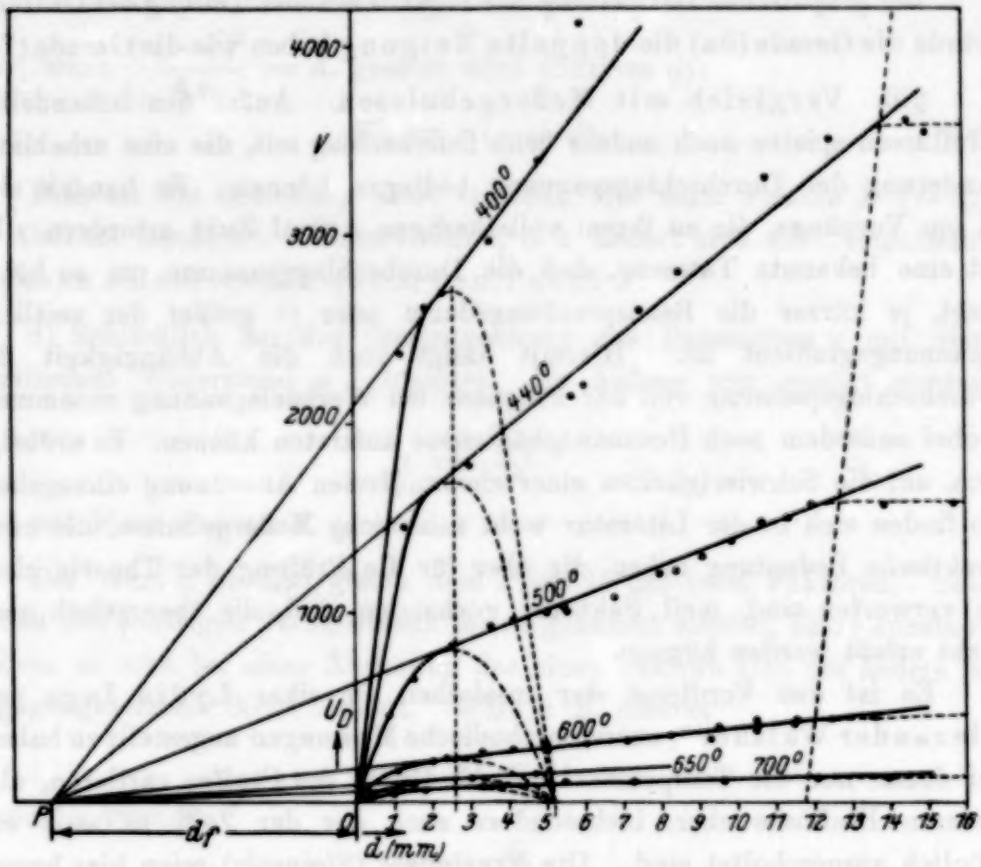


Fig. 4. $U_D = f(d, t)$, Steinsalz.

müssen auch die Parabeln die gleiche Basis ($= 2\,d_1$, hier $2\,d_1 = 5{,}2$ mm) haben.

Schätzt man die Höhe der Parabeln (U_D max), so berechnet sich a bzw. b aus:

$$a = \frac{2\,U_D\,\text{max}}{d_1} \quad \text{bzw.} \quad b = \frac{a}{2\,d_1}.$$

Der Parameter c kann aus der Figur entnommen werden (= Steigung der Geraden).

Berechnet man mit den gefundenen Werten von a, b, c irgend einen Wert der Durchschlagspannung, z. B. denjenigen für $d = 0$, nach der Gleichung

$$U'_D(d = 0) = \frac{(a - c)^2}{4\,b},$$

so muß dieser mit dem aus der Figur unmittelbar entnommenen übereinstimmen. In folgender Tabelle sind die Werte zusammengestellt:

Tabelle 1.

Temperatur t °C	$U_{D\,\max}$ V	a V/mm	b V/mm²	c V/mm	U'_D, $d=0$ berechnet	U'_D, $d=0$ aus d. Figur
400	2700	2080	400	263	2060	2100
440	1700	1305	252	165	1300	1315
500	800	616	118,5	79	610	620
600	225	173	33,3	22	171	175
650	125	96,3	18,5	12,2	96	97
700	75	57,7	11,1	7,3	57,2	58

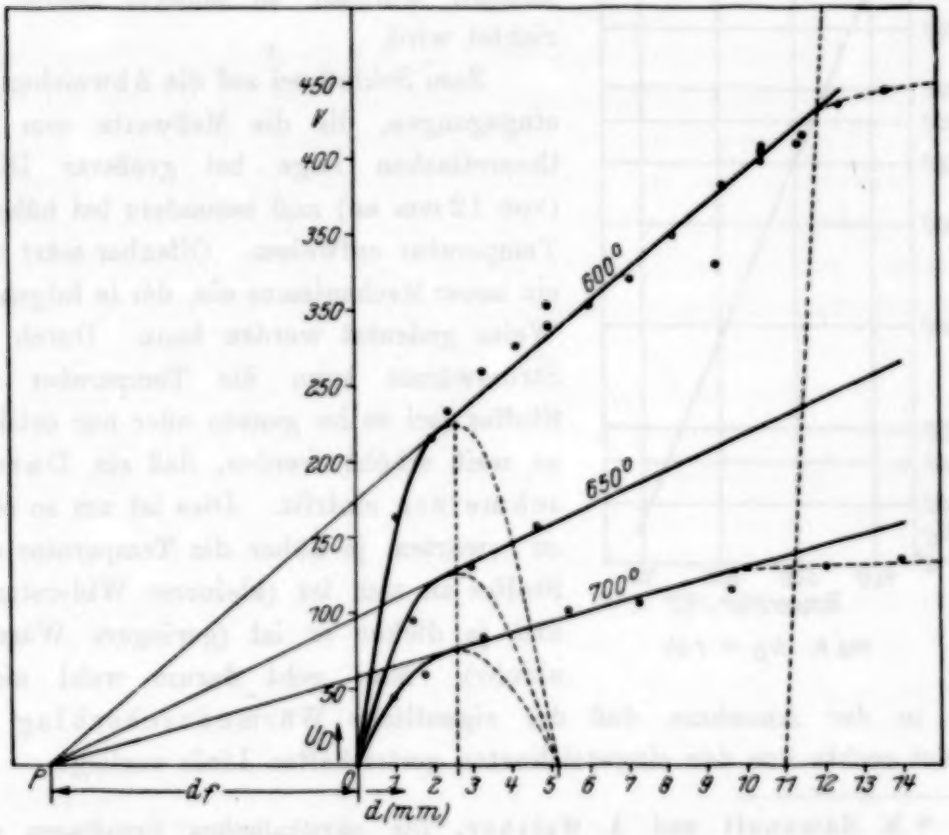


Fig. 5. $U_D = f(d, t)$. Steinsalz.

Trägt man die Werte U'_D (letzte Spalte) im Koordinatensystem mit logarithmischer Teilung der Ordinatenachse auf, so ergibt sich eine Gerade (Fig. 6). Demnach folgt hier der Durchschlag der Beziehung:

$$U_D = k \cdot e^{-\alpha t}.$$

Andererseits ist durch Messungen an demselben Material (Steinsalz)* gefunden worden, daß der spezifische Widerstand sehr nahe durch die Beziehung

$$\varrho = \varrho_0 e^{-2\alpha t}$$

ausgedrückt wird. Beispiel:

$$\ln U_D = -0{,}0109\,t + 11{,}64$$
$$\ln \varrho = -0{,}0053\,t + 5{,}64.$$

Dieser Befund entspricht der theoretischen Ableitung.

Die Spannungsverteilung im Stoff ist nicht gemessen worden. Verfasser hat jedoch an technischen Isolierstoffen sowohl eine Spannungsverteilung nach Fig. 1 (Hartgummi u. a.), als auch nach Fig. 2 (Schiefer u. a.) ermittelt, worüber an anderer Stelle berichtet wird.

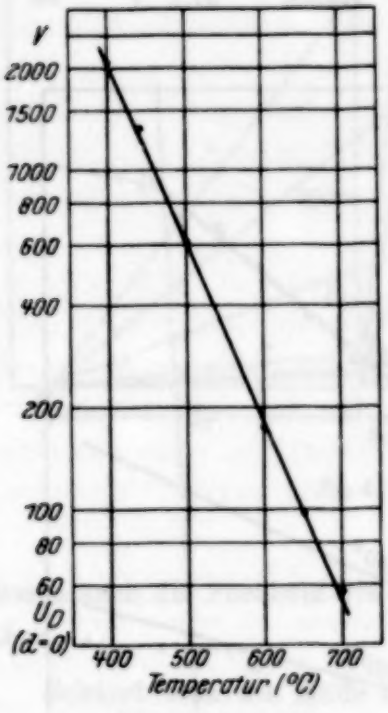


Fig. 6. $U_D = f(t)$.

Zum Schluß sei auf die Abweichungen eingegangen, die die Meßwerte von der theoretischen Lage bei größerer Dicke (von 12 mm an) und besonders bei höherer Temperatur aufweisen. Offenbar setzt hier ein neuer Mechanismus ein, der in folgender Weise gedeutet werden kann. Durch die Stromwärme kann die Temperatur des Stoffes (sei es im ganzen oder nur örtlich) so weit erhöht werden, daß ein Durchschmelzen eintritt. Dies ist um so eher zu erwarten, je höher die Temperatur des Stoffes an sich ist (kleinerer Widerstand) und je dicker er ist (geringere Wärmeabfuhr). Man geht darum wohl nicht fehl in der Annahme, daß der eigentliche Wärmedurchschlag im Gebiet rechts von der eingezeichneten gestrichelten Linie vorliegt.

* N. Semenoff und A. Walther, Die physikalischen Grundlagen der elektrischen Festigkeitslehre, S. 113. Berlin, J. Springer, 1928.

Zusammenfassung. Der Mechanismus des elektrischen Durchschlags fester Körper wird auf Grund der Ionenadsorption an inneren Grenzflächen gedeutet. Es werden Beziehungen abgeleitet, die die Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Dicke und der Temperatur der Stoffe darstellen. Durch Vergleich mit Meßergebnissen wird gezeigt, daß die Theorie den Meßergebnissen gerecht wird. Das Gebiet des Wärmedurchschlags wird gegen dasjenige des Ionendurchschlags abgegrenzt.

Woosung, Tung-Chi Technische Hochschule, den 10. April 1929.

Anomale Dispersion des Natriumdampfes im Sichtbaren und Ultraviolett.

Von **A. Filippov** und **W. Prokofjew** in Leningrad.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1929.)

In einer speziellen Anordnung mit einem Flußspatinterferometer wurde die anomale Dispersion in der Nähe der 25 Dubletts der Hauptserie des Natriums beobachtet und bei 16 ausgemessen. Der allgemeine Verlauf der Dispersionskurve ist untersucht und die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten der Hauptserie des Natriums sind bestimmt worden. Die beobachteten Werte stimmen für die vier ersten Dubletts mit den wellenmechanisch berechneten gut überein. Vom elften Dublett an folgen die Übergangswahrscheinlichkeiten dem Gesetz $A_n = \frac{c}{n^3}$, wo n die Hauptquantenzahl ist. Die Zahl der Dispersionszentren aller Natriumdubletts vom zweiten an beträgt 1,8 % der Zahl der Dispersionszentren des ersten. Aus den theoretischen Werten der „Stärke des Ersatzoszillators" f_1 für das erste Dublett ist f für die kontinuierliche Absorption an der Grenze der Hauptserie berechnet.

Die experimentelle Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten (oder Intensitäten) innerhalb einer Linienserie ist von großem Interesse, da die Wellenmechanik von Schrödinger Wege gewiesen hat, diese Wahrscheinlichkeiten zu berechnen. Schrödinger. Pauli, Sugiura und Kupper* haben die Gesetze des Intensitätsabfalls innerhalb verschiedener Serien des Wasserstoffatoms gegeben. So gelangte Pauli für die Gesamtintensitäten der Linien der Balmerserie zu folgender Formel:

$$J_{n,2} = \frac{4^3 (n-2)^{2n-3} (3n^2-4)(5n^2-4)}{n (n+2)^{2n+3}},$$

wo n die variable Hauptquantenzahl ist und die Werte 3, 4, 5 usw. durchläuft.

Die Untersuchungen von Carst und Ladenburg**, die an den Linien H_α und H_β des Wasserstoffs ausgeführt worden sind, bestätigen die Formel von Pauli. Ebenso günstig für die Theorie waren die Untersuchungen von Snoek***. Für große Werte der Hauptquantenzahl n,

---

* E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) **80**, 489, 1926; J. Sugiura, Journ. de phys. et le Rad. (6) **8**, 113, 1927; A. Kupper, Ann. d. Phys. (4) **86**, 511, 1928.

** A. Carst und R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 180, 1929.

*** J. Snoek jun., ebenda **52**, 654, 1928.

d. h. für höhere Glieder der Serie geht die Formel von Pauli näherungsweise in folgendes einfaches Intensitätsgesetz über

$$J_{n,2} \sim \frac{1}{n^3}. \tag{1}$$

Für Atome, die komplizierter als die des Wasserstoffs gebaut sind, kann die Schrödingersche Wellengleichung nicht in geschlossener Form gelöst werden, aber auch hier können, wie Sugiura und Hartree* gezeigt haben, die Intensitäten der Spektrallinien berechnet werden. Rechnungen, die Sugiura für die zwei ersten Dubletts der Hauptserie des Natriums ausgeführt hat, stimmen mit den Untersuchungen von Bevan und Minkowski** befriedigend überein. Diese Übereinstimmung zwischen den Aussagen der Theorie und den experimentellen Untersuchungen ist eine starke Stütze der Theorie von Schrödinger und macht weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand von bedeutendem Interesse.

Bislang wurden zur Bestimmung der Intensitäten von Spektrallinien vier Methoden angewandt. Die photographisch-photometrische Methode der Intensitätsmessung in Emission wurde in den letzten Jahren am häufigsten benutzt. Sie ist einfach und übersichtlich, verliert aber ihre wertvollen Eigenschaften, wenn sie auf die so leicht umkehrbaren Linien der Hauptserie angewandt wird. Die Absorptionsmethode beruht auf der Photometrierung der durch Fremdgas oder Eigendampfdruck verbreiterten Absorptionslinien. In der letzten Zeit wurde diese Methode von Trumpy*** zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten in den Hauptserien des Natriums und des Lithiums angewandt. Das Ergebnis von Trumpy kann dahin zusammengefaßt werden, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten des Na und des Li von dem dritten Gliede der Hauptserie an der Formel (1) folgen. Endlich können die Übergangswahrscheinlichkeiten durch Messung der anomalen Dispersion oder Magnetorotation bestimmt werden. Zwar müssen bei den letztgenannten Methoden, wie auch bei der Absorptionsmethode, gewisse theoretische Beziehungen postuliert werden****; es liegen aber genügende Gründe vor, anzunehmen, daß diese Beziehungen richtig sind, und daß die Dispersions- und Magneto-

* Y. Sugiura, Phil. Mag. (7) **4**, 495, 1927; D. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 89, 111, 1928.

** P. Bevan, Proc. Roy. Soc. (A) **85**, 58, 1911; R. Minkowski, ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926.

*** B. Trumpy, ZS. f. Phys. **34**, 715, 1925; **42**, 327, 1927; **44**, 575, 1927.

**** L. Ornstein, Phys. ZS. **28**, 688, 1927.

rotationsmessungen die Übergangswahrscheinlichkeiten in den Hauptserien leichter und genauer als andere Methoden zu bestimmen erlauben.

Bevan*, der die Dispersionsmethode als erster zur quantitativen Bestimmung der Koeffizienten der Sellmeierschen Formel benutzt hat, untersuchte die intensivsten Linien der Hauptserien des Natriums, des Kaliums und des Rubidiums. Roschdestwensky** hat die empfindlichere Hakenmethode angegeben und quantitativ ausgebildet und sie auf die intensivsten Dubletts der Alkalien angewandt.

Die Untersuchungen von Bevan und Roschdestwensky haben gezeigt, daß bei den Alkalien im Anfang der Hauptserien ein starker Intensitätsabfall stattfindet. Später wird der Intensitätsabfall von einem Gliede zum anderen immer geringer.

Da der Zweck unserer Arbeit die Untersuchung der Übergangswahrscheinlichkeiten in der Hauptserie des Natriums war, wollen wir die Ergebnisse von Bevan für dieses Element etwas ausführlicher behandeln. Bevan hat für die Absorptionslinie λ_i die Größe

$$m_i = \Re_i \frac{e^2}{m_0} \frac{\lambda_i^2}{2\pi c^2}$$

bestimmt. Hier bedeutet $\Re_i$ die Zahl der Dispersionszentren für die entsprechende Absorptionslinie λ_i, e die Ladung, m_0 die Masse eines Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit. Auf Grund der letzten Gleichung erhält man aus den Resultaten von Bevan folgende Verhältnisse der Zahlen der Dispersionszentren $\Re$ für die drei ersten Dublette.

Tabelle 1.

$(m' + m'')_1$	$\Re_I : \Re_{II}$	$\Re_{II} : \Re_{III}$
5,8	80	5,9
2,2	69	5,7
0,5	66	—

In der ersten Kolonne ist die Summe der Werte von m' und m'' für die zwei Komponenten des ersten Natriumdubletts angegeben. Diese Summe ist der Dichte des Natriumdampfes proportional. Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, daß die Werte von $\Re_I : \Re_{II}$ bei Steigerung der Dichte des Dampfes auf das Zwölffache sich um etwa 20 % verändern. Die Unter-

* P. Bevan, l. c.

** D. Roschdestwensky, Trans. Opt. Inst. Leningrad 2, Nr. 13, 1926.

suchungen von Prokofjew* sowie von Prokofjew und Gamow** an Kalium zeigen, daß bei Steigerung der Dampfdichte auf das 65fache eine solche Veränderung des Verhältnisses nicht stattfindet.

Man kann vermuten, daß die von Bevan beobachtete Abhängigkeit der Verhältnisse der Zahlen der Dispersionszentren von der Dampfdichte durch die ungenügende Empfindlichkeit der Anordnung verursacht ist.

Die wellenmechanischen Rechnungen von Sugiura*** und des einen von uns**** ergeben folgende Werte für die Verhältnisse der Dispersionszentrenzahlen derselben Dubletts.

$\mathfrak{N}_I : \mathfrak{N}_{II}$	$\mathfrak{N}_{II} : \mathfrak{N}_{III}$
67,5	6,46

Wenn man diese Zahlen mit den Resultaten von Bevan vergleicht, so ist eine genügende Übereinstimmung zwischen der Theorie und den Versuchsergebnissen zu verzeichnen. Die Versuche von Bevan geben infolge ihrer nicht hinreichenden Genauigkeit leider nicht die Möglichkeit zu behaupten, daß die theoretischen Zahlen mit den beobachteten innerhalb der Fehlergrenzen zusammenfallen. Die Resultate von Bevan zu verfeinern, war unsere erste Aufgabe.

Der Gang der Untersuchung. Für die Dispersionsuntersuchungen im Ultravioletten nach der Hakenmethode von Roschdestwensky wurde eine spezielle Anordnung getroffen. Platinierte, halbdurchsichtige Platten des Interferometers von Jamin wurden aus Flußspat angefertigt†. Als Lichtquelle diente ein Lichtbogen (bis 2800 Å) und eine Wasserstofflampe, deren große Intensität es uns ermöglichte, mit dem Quarzspektrographen von Schmidt und Haensch gut exponierte Aufnahmen der Dispersion von 3800 bis 2250 Å in 1 bis 2 Minuten zu erhalten; die Spektralgebiete, welche bei Verwendung dieser zwei Lichtquellen photographiert wurden, überdeckten sich somit. Mit dem Quarz-Flußspatspektrographen von Zeiss und den Schumannschen Platten konnte man bei derselben Aufnahmezeit Aufnahmen der Dispersion bis 1950 Å erhalten. Außer dem kontinuierlichen Spektrum mit der Dispersion wurde auf jeder Platte das Eisenspektrum photographiert; dies gab uns die Möglichkeit, die Messungen in Ångströmeinheiten auszuführen.

---

* W. Prokofjew, Phil. Mag. (7) **3**, 1010, 1927.

** W. Prokofjew und G. Gamow, ZS. f. Phys. **44**, 887, 1927.

*** Y. Sugiura, l. c.

**** Vgl. die demnächst erscheinende Arbeit von W. Prokofjew.

† Das Interferometer und die Flußspatplatten wurden in den Werkstätten des Optischen Staatsinstituts angefertigt.

Metallisches Natrium wurde auf einem Schiffchen innerhalb eines Eisenrohres eingeführt, das in ein längeres Quarzrohr eingebracht wurde. Das Eisenrohr diente dazu, das Quarzrohr vor der Zerstörung durch das Natrium zu bewahren. Erhitzt wurde mittels einer Ni-Cr-Spirale, mit der das Quarzrohr bewickelt wurde. Um die Destillation des Natriumdampfes zu verhindern, wurde in das Rohr Argon, dessen Druck man je nach den Versuchsbedingungen von 0,5 bis 8 cm änderte, eingeführt. In einigen Fällen wurde der sich aus dem Natrium abscheidende Wasserstoff von etwa demselben Drucke zurückgelassen.

Die Untersuchung der anomalen Dispersion in der Hauptserie des Natriums zerfiel in zwei Teile:

I. Zuerst wurden mit dem Lichtbogen als Lichtquelle die vier ersten Dubletts untersucht. Dabei wurde das aus dem Interferometer austretende Lichtbündel durch eine versilberte, halbdurchsichtige und planparallele Quarzplatte, die den Winkel von 45° mit dem Bündel bildete, in zwei Teile getrennt. Der erste von der Platte reflektierte Teil des Bündels wurde auf den Spalt des mit einem Plangitter versehenen Spektrographen von Steinheil fokussiert. Die Dispersion dieses Spektrographen, mit dem das erste Hauptseriendublett des Natriums photographiert wurde, beträgt in der ersten und intensivsten Ordnung des Gitters etwa 50 Å pro mm. Der zweite Teil des Bündels, der die versilberte Quarzplatte durchlief, wurde auf den Spalt des einprismigen Spektrogrographen von Schmidt und Haensch, dessen Dispersion bei 3300 Å 18,7 Å pro mm beträgt, fokussiert; hier wurden das zweite, dritte und vierte Dublett des Natriums photographiert. Höhere Dubletts konnten infolge der schwachen Intensität des Bogens im fernen Ultraviolett auf den Platten nicht erhalten werden. Beide Aufnahmen wurden gleichzeitig ausgeführt. In Fig. 1 sind die Haken und die Dispersion für die zwei ersten Dubletts wiedergegeben. Die Haken entsprechen einem durch Einbringen einer 0,6 mm dicken planparallelen Flußspatplatte in den einen Zweig des Interferometers verursachtem Gangunterschied. Bei genügender Dampfdichte des Natriums erscheinen im Rot und Grün kannelierte Absorptionsbanden, die von beiden Seiten der *D*-Linien liegen und die den Na_2-Molekülen zugeschrieben werden. Diese Absorptionsbanden waren von einer gut erkennbaren anomalen Dispersion begleitet. Bei Steigerung der Dampfdichte verbreitern sich die Na_2-Banden und machen die Messungen der Dispersion an dem ersten Na-Dublett unmöglich. Dadurch wurde der Untersuchung dieses Dubletts eine Grenze gesetzt. Bei derselben Dampfdichte konnte

man auf den anderen Platten eine gut entwickelte Dispersion des zweiten, dritten und vierten Dubletts des Na erhalten.

II. Weitere Versuche wurden mit der Wasserstofflampe als Lichtquelle ausgeführt. Alle Dubletts des Na, von dem zweiten an, wurden gleichzeitig auf Platten $5 \times 12{,}5$ cm aufgenommen. Die Versuche wurden hier bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, von einer etwas kleineren, als die höchste des ersten Teiles der Untersuchung war, angefangen. Die Dampfdichten, bei welchen die beiden Teile der Untersuchung erfolgten, überdeckten sich somit. Auf den ersten Aufnahmen dieser Serie waren

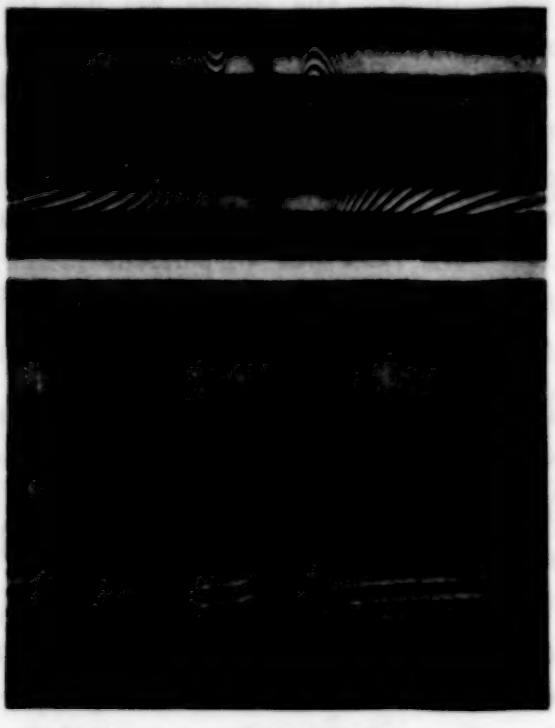


Fig. 1.

die Na-Banden in der Umgebung des zweiten Hauptseriendubletts noch nicht zu erkennen. Bei Erhöhung der Temperatur erschienen auch sie und machten die Messungen am zweiten Dublett bald unmöglich. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur wurde aus den Messungen auch das dritte Dublett ausgeschlossen. Bei den größten von uns verwendeten Dampfdichten waren die Messungen schon am vierten Dublett erschwert. Bei diesen Temperaturen waren die Wände des Quarz- und Eisenrohres bis zu Rotglut erhitzt; die Farbe des durch den Natriumdampf durchgelassenen Lichtes war violett. Gleichzeitig mit den die höheren Glieder der Hauptserie begleitenden kannelierten Banden erscheint die an die

Grenze der Hauptserie anschließende kontinuierliche Absorption. Außerdem ist eine schwächere kontinuierliche Absorption im ganzen ultravioletten Teile des Spektrums zu erkennen*. Die letztgenannte Absorption schwächte die Intensität des durch den Natriumdampf durchgelassenen Lichtes und führte zur Interferenz von Lichtbündeln ungleicher Intensität. Dies erschwerte die Arbeit bedeutend. Zur Behebung der ungleichen Intensität der interferierenden Lichtbündel wurden in den zweiten Zweig des Interferometers versilberte, halbdurchsichtige planparallele Quarzplatten eingeführt. Der dadurch verursachte Gangunterschied wurde durch Einbringen in den ersten Zweig des Interferometers durchsichtiger Quarzplatten von derselben Dicke kompensiert. Die größte bei den Untersuchungen benutzte Dampfdichte war rund 150 mal größer als die kleinste.

Die Rechenformeln. Da die Enden des Quarzrohres, in dem sich das eiserne Rohr mit Na befand, kalt waren und der Na-Dampf fortwährend destillierte, kann von einer Absolutbestimmung der Zahl der Dispersionszentren keine Rede sein. Vielmehr wurden die Werte von $\mathfrak{N}_i : \mathfrak{N}_{i+1}$ bestimmt. Die Zahl der Dispersionszentren $\mathfrak{N}$ ist nach der Elektronentheorie der Atomzahl der Volumeneinheit proportional

$$\mathfrak{N}_i = f_i N.$$

Der Proportionalitätsfaktor f_i ist also eine für die Dispersion charakteristische Konstante. Die Rechnungen wurden nach der Formel**

$$\frac{f_i}{f_{i+1}} = \frac{\mathfrak{N}_i}{\mathfrak{N}_{i+1}} = \left(\frac{\delta_i}{\delta_{i+1}}\right)^2 \frac{K_i}{K_{i+1}} \left(\frac{\lambda_{i+1}}{\lambda_i}\right)^3 \qquad (2)$$

ausgeführt. Hier bedeutet δ_i den Abstand in Ångströmeinheiten zwischen den Gipfeln der nach beiden Seiten der Absorptionslinie liegenden Hakensysteme. Die Haken wurden durch Einbringen planparalleler Flußspatplatten in den einen Zweig des Interferometers erhalten. Der von uns benutzte Plattensatz ermöglichte die Dicke (d') des eingebrachten Flußspates stufenweise um 0,6 oder 1 mm zu verändern. Der Koeffizient K der

* Diese Absorption wurde z. B. von Trumpy (ZS. f. Phys. **47**, 804, 1928) bei der Untersuchung der kontinuierlichen, an die Grenze der Hauptserie des Natriums anschließenden Absorption beobachtet. Über die Ursache dieser Absorption läßt sich kaum etwas Sicheres sagen. Man kann vermuten, daß die Absorption wohl durch Na_2-Moleküle bedingt ist. Um die Größe dieser Absorption abzuschätzen, haben wir die Schwärzungen auf den Platten, die mit und ohne Natrium aufgenommen wurden, miteinander verglichen. Bei $\mathfrak{N} = 2 \cdot 10^{17}$ war im Gebiet $\lambda = 2450$ Å die Absorption so groß, daß nur $^1/_5$ des Lichtes durch den Natriumdampf durchging.

** D. Roschdestwensky, l. c.

Formel (2) ist mit dieser Dicke (d') und der Refraktion ($r = n - 1$) durch die Beziehung

$$K = d'\left(\frac{r}{\lambda} - \frac{\partial r}{\partial \lambda}\right)$$

verknüpft.

Die Werte von K wurden für die Wellenlängen λ der Hauptserienlinien des Natriums nach dieser Formel berechnet. Die entsprechenden Flußspatbrechungsindizes wurden den Tabellen von Landolt-Börnstein* entnommen.

Die Koeffizienten K können auch aus der Formel

$$K = \frac{m \cdot \lambda}{\Delta \lambda}$$

berechnet werden.

Hier ist m die Zahl der sich im Spektralgebiet $\Delta\lambda$ befindenden Interferenzstreifen. Die von uns nach beiden Formeln gefundenen Werte von K stimmten gut überein.

Vom fünften Dublett an kann man die Größe $\frac{\partial r}{\partial \lambda}$, da der Abstand zwischen den benachbarten Dubletts klein wird, vernachlässigen und mit hinreichender Genauigkeit den Koeffizienten K durch $\frac{d'r}{\lambda}$ ersetzen. Dann geht $\frac{K_i}{K_{i+1}}$ der Formel (2) einfach in $\lambda_{i+1} : \lambda_i$ über. Die der Emission der Spektrallinie λ_{ks} entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten A_{ks} können aus den Werten von f, welche „Stärken der Ersatzoszillatoren" genannt werden, aus**

$$f_{sk} = A_{ks} \frac{g_k}{g_s} \frac{\tau_{ks}}{3}$$

berechnet werden. Hier bedeutet g_s das statistische Gewicht des normalen (s)-Quantenzustandes des Natriumatoms, g_k das des erregten (p)-Zustandes. Die Größe τ_{ks}, welche λ_{ks}^3 proportional ist, hat die Bedeutung der klassischen Abklingungszeit.

Wir erhalten somit für die Werte von $A_i : A_{i+1}$ zweier Dubletts folgende Formel:

$$\frac{A_i}{A_{i+1}} = \frac{f_i}{f_{i+1}} \left(\frac{\lambda_{i+1}}{\lambda_i}\right)^2. \tag{3}$$

---

* Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen 1923—1927.

** R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 18, 1928.

Die Versuchsergebnisse. Im ersten Teile der Untersuchung mit dem Lichtbogen als Lichtquelle wurden hauptsächlich die zwei ersten Dubletts des Natriums untersucht. Beide wurden für eine Reihe verschiedener Temperaturen gleichzeitig photographiert. Bei geringen Temperaturen, d. h. bei kleinen Dampfdichten und kleinen Abständen der Haken von den Absorptionslinien, wurde eine Abnahme der Werte von $f_i : f_{i+1}$ gefunden. Diese Abnahme ist von dem einen von uns* schon mehrmals beobachtet worden. Bei der Zusammenstellung der Ergebnisse wurden diese kleinen Werte von $f_i : f_{i+1}$ fortgelassen. Die Tabelle 2 gibt die Resultate des ersten Teiles unserer Untersuchung wieder.

Tabelle 2.

Nummer der Platte	$\mathfrak{N} \cdot 10^{-15}$	$f_1 : f_2$	$f_2 : f_3$	$f_3 : f_4$
12	6,8	69,3 (7)		
13	9,0	69,1 (5)	6,27 (2)	
14	12,0	69,9 (4)	6,76 (2)	3,07 (2)
15	21,9	70,5 (4)	6,57 (3)	3,14 (2)
16	30,0	—	6,92 (4)	3,19 (1)

In dieser Tabelle sind auch die aus denselben Aufnahmen beiläufig erhaltenen Resultate für das dritte und vierte Dublett enthalten. Die ausführliche Untersuchung dieser Dubletts wurde im zweiten Teile dieser Arbeit gemacht. Die Zahlen in Klammern neben den Werten von $f_i : f_{i+1}$ bedeuten die Zahlen der auf jeder Platte ausgemessenen Aufnahmen. Die in der Tabelle 2 angegebenen Werte von $f_i : f_{i+1}$ sind somit Mittelwerte für eine jede ausgemessene Platte. Aus den 20 ausgemessenen Aufnahmen erhält man für das Verhältnis der Zahlen $\mathfrak{N}$ der zwei ersten Natriumdubletts folgenden Mittelwert:

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{\mathfrak{N}_1}{\mathfrak{N}_2} = 69{,}5.$$

Alle übrigen Dubletts wurden auf den mit einer Wasserstofflampe aufgenommenen Platten ausgemessen. In Fig. 2a sind die Haken bei der Dicke $d' = 0{,}6$ mm des Flußspats und $\mathfrak{N} = 56 \cdot 10^{15}$ in der Hauptserie des Natriums, in Fig. 2b die Dispersion wiedergegeben. Die Dubletts sind hier numeriert, mit ∞ die Grenze der Hauptserie bezeichnet. Diese Grenze war auf den Platten gut zu erkennen, da die Absorption im Kontinuum schon zu bemerken war.

* W. Prokofjew und G. Gamow, l. c.; W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **50**, 701, 1928.

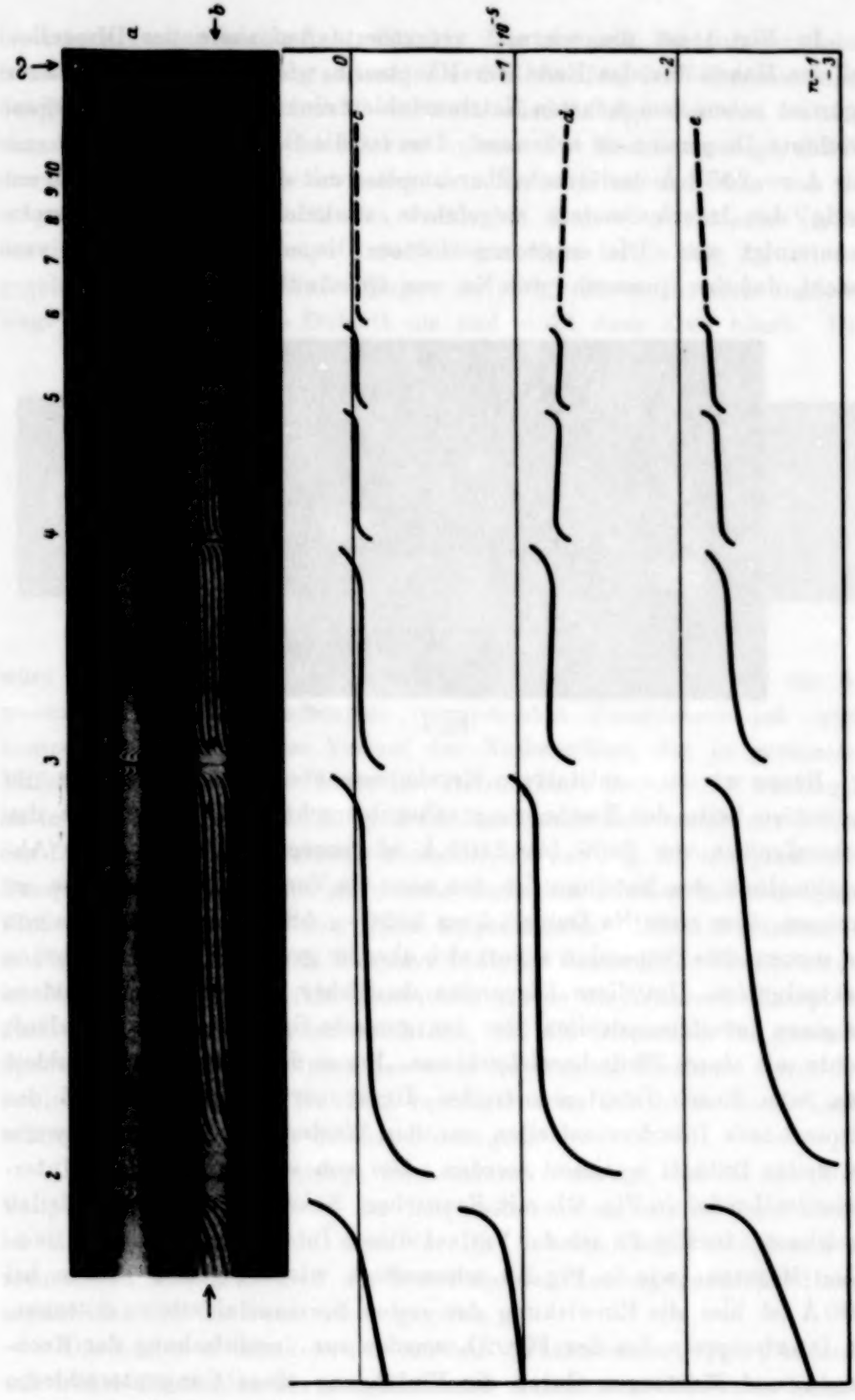


Fig. 2

In Fig. 3 ist die viermal vergrößerte Aufnahme der Dispersion und der Haken für das Ende der Hauptserie wiedergegeben. In dieser Figur ist neben dem sechsten Natriumdublett eine dem Natrium entgegengerichtete Dispersion zu erkennen. Das ist die Dispersion der Resonanzlinie $\lambda = 2537$ Å des Quecksilberdampfes, mit dem das in den anderen Zweig des Interferometers eingeführte evakuierte Kompensationsrohr verunreinigt war. Die entgegengerichtete Dispersion war dadurch verursacht, daß das Quarzrohr mit Na vom Quecksilberdampf frei war.

Fig. 3.

Bevor wir zu quantitativen Ergebnissen übergehen, wollen wir die qualitative Seite der Erscheinung näher betrachten. In Fig. 2b ist das Spektralgebiet von 3400 bis 2400 Å wiedergegeben; neben jeder Absorptionslinie des Natriums ist der anomale Verlauf der Dispersion zu erkennen. Das erste Na-Dublett $\lambda = 5890 - 5896$ Å fehlt hier, die von ihm verursachte Dispersion äußert sich aber im gesamten wiedergegebenen Spektralgebiet. Um diese Dispersion deutlicher hervorzuheben, sondern wir einen Interferenzstreifen, der das gesamte Spektralgebiet durchläuft (rechts mit einem Pfeile bezeichnet) aus. Bis an das dritte Natriumdublett kann man diesen Interferenzstreifen direkt verfolgen, weiter muß der entsprechende Interferenzstreifen aus den Werten von $\mathfrak{N}$ für das zweite und dritte Dublett bestimmt werden. Der von uns ausgesonderte Interferenzstreifen ist in Fig. 2b mit Kreuzchen, links und rechts mit Pfeilen bezeichnet. In Fig. 2c ist der Verlauf dieses Interferenzstreifens in demselben Maßstabe wie in Fig. 2b schematisch wiedergegeben. Schon bei 3500 Å ist hier die Einwirkung des ersten Natriumdubletts zu erkennen. Die Interferenzstreifen der Fig. 2b wurden zur Vereinfachung der Rechnungen und Messungen durch die Einführung eines Gangunterschiedes

im Interferometer horizontal gemacht. Der normale Verlauf der Interferenzstreifen ist ein wenig anders. Der Nullstreifen, der bei Abwesenheit des Natriumdampfes horizontal verläuft, wird infolge des von Natrium eingeführten Gangunterschiedes verschoben. Die Rechnung zeigt, daß für das Ende der Hauptserie zwischen dem Nullstreifen und dem von uns ausgesonderten etwa 60 Streifen vorhanden sind. Der normale Verlauf des in Fig. 2b bezeichneten Interferenzstreifens ist in Fig. 2d wiedergegeben. Von kurzen Wellenlängen an steigt dieser Streifen zunächst, biegt nach dem zweiten Dublett um und sinkt dann steil hinab. Dies

Fig. 4.

wäre der Verlauf des Interferenzstreifens, wenn wir den durch die Anwesenheit des Natriumdampfes verursachten Gangunterschied nicht kompensiert hätten. Der Verlauf des Nullstreifens, der in geeignetem Maßstabe die Dispersion (oder die Refraktion $r = n - 1$) wiedergibt, ist in Fig. 2e angegeben. Zu größerer Anschaulichkeit wurde der Verlauf der Dispersion bei einer etwas kleineren, als der Fig. 2b entsprechenden Dampfdichte des Natriums auf panchromatischen Platten mit dem Quarz-Flußspatspektrographen von Zeiss aufgenommen. Diese Aufnahme ist in Fig. 4 reproduziert. Die intensive Linie im linken Teile des Spektrums ist H_α des Wasserstoffs (als Lichtquelle wurde die Wasserstofflampe benutzt). Aus dieser Figur ist ersichtlich, daß die Dispersion im gesamten Spektrum hauptsächlich durch das erste Na-Dublett bestimmt wird. Das zweite und die höheren Dubletts verursachen an der durch die D-Linien bedingten Dispersion nur gewisse Störungen.

Diese qualitative Aussage wird dadurch bestätigt, daß für das zweite Hauptseriendublett die Zahl der Dispersionszentren etwa 70 mal kleiner ist als für das erste, und diese für die höheren Dubletts dauernd abnimmt. In Tabelle 3 sind die Resultate der Messungen für die Hauptserienlinien des Natriums wiedergegeben.

Die Zahlen in Klammern neben den Verhältnissen $f_n : f_{n+1}$ bedeuten wie früher die Zahlen der ausgemessenen Aufnahmen. Die erste Kolonne

Tabelle 3.

Dublettnummer $i = n - 2$	λ (in Å.-E.)	$f_n : f_{n+1}$	f_n	A_n	$A_n n^3$
1	5893	69,5 (20)	100	100	
2	3303	6,84 (28)	1,44	4,59	
3	2853	3,25 (42)	0,211	0,897	
4	2680	2,47 (39)	0,064 8	0,312	
5	2594	1,91 (39)	0,026 2	0,135	46,3
6	2544	1,65 (42)	0,013 8	0,073 5	37,6
7	2512	1,51 (37)	0,008 32	0,045 6	33,3
8	2491	1,40 (30)	0,005 50	0,030 8	30,8
9	2476	1,35 (26)	0,003 93	0,022 4	28,8
10	2464	1,31 (19)	0,002 91	0,016 6	28,7
11	2456	1,25 (12)	0,002 23	0,012 9	28,3
12	2449	1,24 (10)	0,001 78	0,010 3	28,3
13	2444	1,21 (10)	0,001 44	0,008 41	28,4
14	2440	[1,25 (8)]	0,001 19	0,006 95	28,4
15	2437	[1,23 (3)]	0,000 95		
16	2434		0,000 77		

const = 28,4

der Tabelle enthält die Ordnungszahlen der Natriumdubletts. Diese Ordnungszahlen sind gleich den um 2 verkleinerten variablen Hauptquantenzahlen der Dubletts. Die zwei letzten Werte von $f_n : f_{n+1}$ sind in Klammern, da ihre Genauigkeit kleiner als die der anderen ist. Dies erklärt sich zum Teil dadurch, daß die kontinuierliche Absorption uns nicht erlaubte, eine hinreichende Zahl guter Aufnahmen zu erhalten, auch war die Dispersion des verwendeten Quarzspektrographen hier nicht ganz ausreichend. Die Werte f_n der vierten Kolonne wurden aus den Zahlen der dritten Kolonne, wobei f_3 gleich 100 gesetzt wurde, berechnet. Zur Kontrolle wurden die f_n aus den Verhältnissen f_k/f_l der höheren Glieder zu ein und demselben auf der Platte noch meßbaren niedrigsten Gliede der Hauptserie bestimmt. Der Fehler der Werte von $f_n : f_{n+1}$ beträgt für die ersten Dubletts 3 % und erreicht für das 12. bis 13. Dublett etwa 5 %.

Aus der Tabelle ersieht man, daß die Werte der Verhältnisse $f_n : f_{n+1}$ einen systematischen Gang aufweisen, der nur am Ende der Tabelle gestört wird. Diese Störung entsteht dadurch, daß die Veränderung der Werte von $f_n : f_{n+1}$ für große n von der Größenordnung der Versuchsfehler wird. Die verwendete Anordnung erlaubte uns also nicht, den Gang der Werte von $f_n : f_{n+1}$ für große n zu verfolgen, so daß unsere Messungen ganz natürlich am 14. Dublett abbrechen.

Besprechung der Resultate. Zunächst wollen wir die Ergebnisse unserer Messungen mit den Aussagen der Theorie vergleichen.

Sugiura* hat Rechnungen auf Grund der Wellenmechanik für die zwei ersten Dubletts des Natriums und Prokofjew für die vier ersten ausgeführt. In der Tabelle 4 sind die theoretischen und beobachteten Werte von $f_n : f_{n+1}$ zusammengestellt.

Tabelle 4.

$f_i : f_{i+1}$	Berechnet		Beobachtet
	Sugiura	Prokofjew	
$f_1 : f_2$	67,5	68,7	69,5
$f_2 : f_3$	—	6,46	6,84
$f_3 : f_4$	—	3,03	3,25

Die Abweichungen der berechneten Werte von den beobachteten sind nicht groß: für das erste Verhältnis betragen sie 3 % und für das letzte 7 %. Ein Teil dieser Diskrepanz kann durch die nicht hinreichende

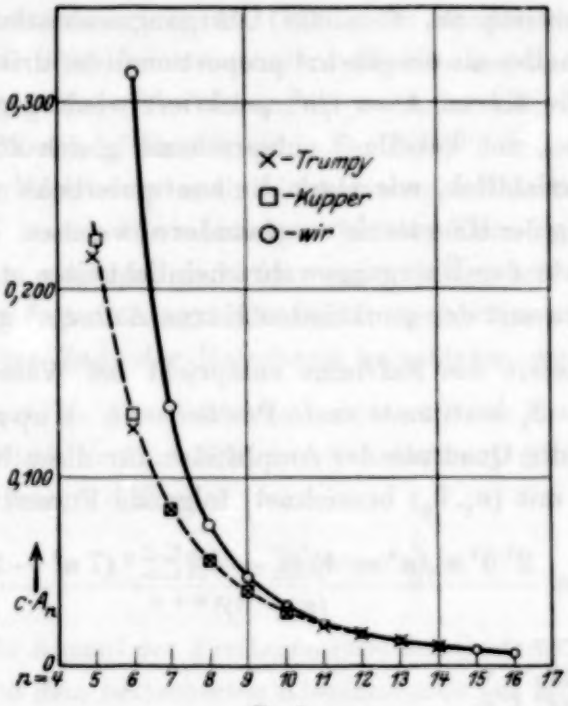


Fig. 5.

Genauigkeit des beim Rechnen verwendeten graphischen Verfahrens erklärt werden.

Jetzt wollen wir die Übergangswahrscheinlichkeiten A_n der Hauptserie des Natriums betrachten. Die Werte dieser Wahrscheinlichkeiten sind in der Kolonne 5 der Tabelle 3 zusammengestellt. Dabei ist für

* Y. Sugiura, l. c.

das erste Dublett A_n gleich 100 gesetzt. Der Gang der Übergangswahrscheinlichkeiten A_n ist dem der f_n ähnlich. In Fig. 5 sind die von uns gefundenen Übergangswahrscheinlichkeiten als Funktion der Hauptquantenzahl n aufgetragen. Diese Übergangswahrscheinlichkeiten sind mit Kreisen (kontinuierliche Kurve), die von Trumpy* beobachteten Werte mit Kreuzen und die von Kupper** mit Vierecken bezeichnet.

Trumpy hat nach der Absorptionsmethode gefunden, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten A_n in der Hauptserie des Natriums sich umgekehrt der dritten Potenz der Hauptquantenzahl n verändern. [Vgl. die Formel (1) dieser Arbeit.] Dies Ergebnis von Trumpy kann auch dahin zusammengefaßt werden, daß das Produkt $A_n n^3$ konstant bleibt. Die Kolonne 6 der Tabelle 3 zeigt, inwieweit dies für die von uns bestimmten Werte von A_n erfüllt ist. Das Produkt $A_n n^3$ bleibt bei uns nur von dem 11. Gliede der Hauptserie an konstant. Für kleinere n wächst dies Produkt systematisch an, d. h. die Übergangswahrscheinlichkeiten verändern sich schneller als umgekehrt proportional der dritten Potenz von n. In Fig. 5 ist die Kurve $A = c/n^3$ punktiert wiedergegeben. Die Konstante c ist dabei, der Tabelle 3 entsprechend, gleich 28,4 gesetzt. Aus der Fig. 5 ist ersichtlich, wie stark die kontinuierliche und die punktierte Kurve im Anfang der Hauptserie voneinander abweichen. Die von Trumpy bestimmten Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten A_n, reduziert auf c gleich 28,4 fallen mit der punktierten Kurve $A = c/n^3$ gut zusammen***.

Der Hauptserie des Natriums entspricht bei Wasserstoff die durch Übergänge $n_2 \to 3_1$ bestimmte erste Paschenserie. Kupper findet wellenmechanisch für die Quadrate der Amplituden für diese Serie des Wasserstoffs [von ihm mit $(n_1, 3_0)$ bezeichnet] folgende Formel:

$$q^2 = \frac{2^7 3^7 n^7 (n^2 - 1)(n-3)^{2n-8}(7n^2 - 27)^2}{(n+3)^{2n+8}}.$$

---

* B. Trumpy, l. c.

** A. Kupper, l. c.

*** Für Linien wenig verschiedener Intensität (Ende der Hauptserie) gibt die Absorptionsmethode mit der Dispersionsmethode übereinstimmende Resultate. Für Linien, die sich aber in ihrer Intensität stark voneinander unterscheiden (Anfang der Hauptserie), gibt die Absorptionsmethode kleinere Werte als die Dispersionsmethode. Diese Diskrepanz zwischen den Resultaten der Dispersionsmethode und Absorptionsmethode ist aber schon früher beobachtet worden. Vgl. die Untersuchungen von Roschdestwensky (l. c.) und Füchtbauer (Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914) an Alkalien. Wir sind geneigt zu vermuten, daß diese Abweichungen durch eine unbekannte systematische, auf die Resultate der Absorptionsmethode einwirkende Ursache bedingt sind.

Um die Werte von q^2 der ersten Paschenserie, die in der Tabelle IV, S. 528 der erwähnten Arbeit von Kupper wiedergegeben sind, mit den von uns bestimmten Übergangswahrscheinlichkeiten zu vergleichen, sind diese q^2 mit der dritten Potenz der entsprechenden Frequenzen ν zu multiplizieren. Denn es gilt

$$J \backsim q^2 \nu^4 \backsim A \nu.$$

Wenn man die so berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten des Natriums auf die unseren reduziert ($A_3 = 100$ gesetzt) und in Fig. 5 aufträgt, so fallen sie gut auf die punktierte Kurve. Aus Fig. 5 ist zu ersehen, daß, wie Kupper in seiner Arbeit schon erwähnt, diese Übergangswahrscheinlichkeiten der Paschenserie auch mit den von Trumpy für die Hauptserie des Natriums gefundenen gut übereinstimmen.

Wir können jetzt den Schluß ziehen, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten des Natriumatoms vom 11. Gliede der Hauptserie an dem Gesetz $A_n = c/n^3$ folgen. Für kleine n erhalten wir eine ansteigende Abweichung von diesem Gesetz. Diese Abweichung ist wohl durch die Nichtwasserstoffähnlichkeit verursacht. Indessen sind aber die p-Terme auch des 11. bis 15. Gliedes der Hauptserie noch nicht wasserstoffähnlich. Es ist aber zu betonen, daß unsere Beobachtungen für das Ende der Hauptserie nur bis auf 5 % genau sind und es nicht ausgeschlossen ist, daß weitere Versuche mit höherer Auflösungskraft die Gültigkeit des Gesetzes $-c/n^3$ noch weiter an das Ende der Hauptserie verschieben werden.

Die Summation der f-Werte und das f der kontinuierlichen Absorption. Reiche und Thomas* haben auf Grund theoretischer Betrachtungen gezeigt, daß

$$\sum f^a - \sum f^e = \frac{l}{3},$$

d. h. gleich $^1/_3$ der Anzahl der Freiheitsgrade des Systems ist. Die Summen sind über alle von dem betrachteten Atomzustande aus möglichen Quantenübergänge zu erstrecken. Der Index a bezieht sich auf Absorptions- und der Index e auf Emissionsübergänge. Im Falle des unangeregten Natriumatoms ist nach diesem Satze die Summe der Werte von f für die ganze Hauptserie und die kontinuierliche Absorption gleich 1:

$$\sum_{i=1}^{\infty} f_i + f_{\text{kon}} = 1.$$

* F. Reiche und W. Thomas, ZS. f. Phys. **34**, 510, 1925.

Aus dem Gesetz der dritten Potenz kann man die Summe $\sum_{i=1}^{\infty} f_i$ bestimmen und dann aus dem Satze von Reiche und Thomas den Wert f_{kont} der kontinuierlichen Absorption schätzen. Um die Summe $\sum_{i=1}^{\infty} f_i$ zu berechnen, zerlegen wir die Summe $\sum_{i=2}^{\infty} f_i$ in zwei Teile:

$$\sum_{i=2}^{\infty} f_i = \sum_{i=2}^{10} f_i + \sum_{i=11}^{\infty} f_i$$

und berechnen sie in Einheiten der Tabelle 3. Von dem 11. Gliede an können wir das Gesetz (1) auch auf die f direkt anwenden, da die benachbarten Glieder nahezu dieselbe Frequenz haben. Wir erhalten dann

$$f_{11} = f_{10}\left(\frac{12}{13}\right)^3, \quad f_{12} = f_{10}\left(\frac{12}{14}\right)^3 \quad \text{usw.}$$

Wenn wir aus Tabelle 3 $f_{10} = 0{,}00291$ einsetzen, so ist

$$\sum_{i=11}^{\infty} f_i = 12^3 . f_{10} \sum_{i=13}^{\infty} \frac{1}{n^3} = 0{,}0161.$$

Schließlich erhalten wir

$$\sum_{i=2}^{\infty} f_i = 1{,}809 \sim 1{,}8. \qquad (4)$$

Der Fehler des Wertes dieser Summe beträgt etwa 3%, da er hauptsächlich durch den Fehler des von uns gefundenen Wertes von f_1/f_2 bedingt ist. Da f_1 gleich 100 gesetzt ist, können wir dies Resultat folgendermaßen formulieren: Die Zahl der Dispersionszentren aller Dubletts des Natriums von dem zweiten an macht nur 1,8% deren des ersten aus. Hieraus folgt, daß bei der Absolutbestimmung die Zahl der Dispersionszentren für das erste Natriumdublett nur um 2% kleiner, als die Zahl der in der Volumeneinheit vorhandenen Natriumatome sein kann. Dabei ist allerdings die Existenz der Na_2-Moleküle und die kontinuierliche Absorption, die, wie weiter zu ersehen ist, etwa 0,3% beträgt, zu berücksichtigen. Dies kann bei 400° die Abweichung der Zahl der Dispersionszentren von der Zahl der Atome kaum auf 1% erhöhen. In ihren bekannten Arbeiten haben Ladenburg und Minkowski* gefunden, daß die Zahl der Dispersionszentren für das erste Natriumdublett bis auf 2% mit der Zahl der in der Volumeneinheit vorhandenen, aus Druckbeobachtungen bestimmten Atomen übereinstimmt.

* R. Ladenburg und R. Minkowski, ZS. f. Phys. 7, 153, 1921.

Jetzt wollen wir den Wert f_{kont}, d. h. die Größe der kontinuierlichen Absorption an der Grenze der Hauptserie betrachten. Sugiura hat den Wert von f_{kont} wellenmechanisch berechnet und gefunden, daß $f_{kont} = 0{,}04$, d. h. daß 4% der gesamten Atome an der kontinuierlichen Absorption beteiligt sind. Sugiura hat bei seinen Rechnungen den Übergang $3_1 \rightarrow 2_2$, also einen Übergang auf eine mit einem Elektron besetzte innere Bahn berücksichtigt. Wir möchten glauben, daß man diesen Übergang nicht zu berücksichtigen hat, da seine Wahrscheinlichkeit gleich Null ist. Es erscheint uns daher die von Sugiura gegebene Zahl etwas zu hoch.

Auf Grund der Rechnungen von Sugiura und des einen von uns können wir aus (4) die Summe $\sum_{i=1}^{\infty} f_i$ berechnen. Der Wert von f_1 ist nach den Rechnungen von Sugiura gleich 0,9728 und nach den von Prokofjew gleich 0,9796. Diese zwei Werte weichen voneinander nur um 0,7% ab. Entsprechend diesen zwei Werten erhalten wir aus (4)

$$\sum_{i=1}^{\infty} f_i = 0{,}9904 \text{ oder } 0{,}9973.$$

Auf Grund des Satzes von Reiche und Thomas erhalten wir dann

$$f_{kont} = 0{,}0096 \text{ oder } 0{,}0027.$$

Die Abweichung zwischen diesen beiden Zahlen ist wohl hauptsächlich durch den Fehler des bei dem Rechnen verwendeten Nährungsverfahrens zu erklären.

Trumpy* hat die Größe der kontinuierlichen Absorption des Natriumatoms von der Grenze der Hauptserie bis 2300 Å photometrisch bestimmt. Er hat gefunden, daß die gesamte Absorption in dem erwähnten Spektralgebiet etwa 45 mal größer ist als die des 15. Dubletts. Da

$$f_{15} = 0{,}00095 \,.\, 10^{-2} = 9{,}5 \,.\, 10^{-6}$$

(vgl. Tabelle 3), so erhalten wir für die Absorption in dem erwähnten Gebiet

$$f_{kont} = 45 \,.\, 9{,}5 \,.\, 10^{-6} = 4{,}3 \,.\, 10^{-4}.$$

Der charakteristische Verlauf der Interferenzstreifen kann, wenn die Zahl der Dispersionszentren genügend groß ist, im allgemeinen auch bei kontinuierlicher Absorption beobachtet werden. Um den Einfluß der kontinuierlichen Absorption auf den Verlauf der Interferenzstreifen deutlicher hervorzuheben, haben wir die Dispersion des Natriumdampfes mit einem

* B. Trumpy, ZS. f. Phys. **47**, 804, 1928.

Quarz-Flußspatspektrographen von Zeiss bis 2000 Å verfolgt. Die größte Dampfdichte des Natriums war dabei etwa vier- bis fünfmal größer als die, bei welcher die in Fig. 2 wiedergegebene Aufnahme gemacht wurde. Auf den mit Quarz-Flußspatspektrographen wie auf allen anderen von uns erhaltenen Aufnahmen konnte eine Einwirkung der kontinuierlichen Absorption auf den Verlauf der Interferenzstreifen nicht beobachtet werden. Diese Frage wie auch die Untersuchung der anomalen Dispersion für weitere Glieder beabsichtigen wir demnächst zu untersuchen.

Mit der von uns ausgeführten Anordnung haben wir zunächst die Hauptserie des Natriums untersucht. Desgleichen sollen jetzt die Hauptserien der Alkalien und Erdalkalien untersucht werden.

Zum Schluß möchten wir dem Direktor des Optischen Instituts, Herrn Prof. D. Roschdestwensky, für sein dieser Arbeit entgegengebrachtes großes Interesse und die wertvollen Ratschläge unseren innigsten Dank sagen.

Leningrad, Optisches Staatsinstitut, Mai 1929.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.)

Walz- und Rekristallisationstextur regulär-flächenzentrierter Metalle. III.

Von Frhrn. v. Göler und G. Sachs in Berlin-Dahlem.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1929.)

Bestimmung der Walztextur von Messing und Wiedergabe durch Polfiguren. — Textur von Aluminium, Kupfer, Nickel, Konstantan und angenähert auch von Gold gleichartig und als Überlagerung zweier Kristallagen deutbar. — Textur von Silber, Messingen, Bronze und silberreicher Gold-Silberlegierungen enthält praktisch nur eine dieser beiden Lagen.

Walztexturen. In unserer ersten Mitteilung* konnte die bis dahin ungeklärte Anordnung der Kristalle in gewalzten Aluminiumblechen neu bestimmt und auf die Überlagerung zweier einfacher Kristallagen zurückgeführt werden. Von anderer Seite wurde dies Ergebnis bestätigt** und auch die Textur in gewalzten Kupferblechen in gleicher Weise gedeutet***. Ferner wurde auch dem Silber die gleiche Walztextur zugesprochen***. Dem widerspricht jedoch, worauf besonders Glocker**** hinweist, der deutlich erkennbare Unterschied in den — in gewöhnlicher Weise senkrecht zur Walzebene hergestellten — Röntgenaufnahmen von Aluminium und Silber.

Weitere eigene Versuche, über die im folgenden berichtet wird, ergaben nun für eine Reihe regulär-flächenzentrierter Metalle und Legierungen sehr ähnliche Röntgenaufnahmen wie für Aluminium†. Eine Anzahl von Legierungen, insbesondere verschiedene Messinge, verhalten sich dagegen eher wie Silber.

---

* ZS. f. Phys. **41**, 873—888, 1927.

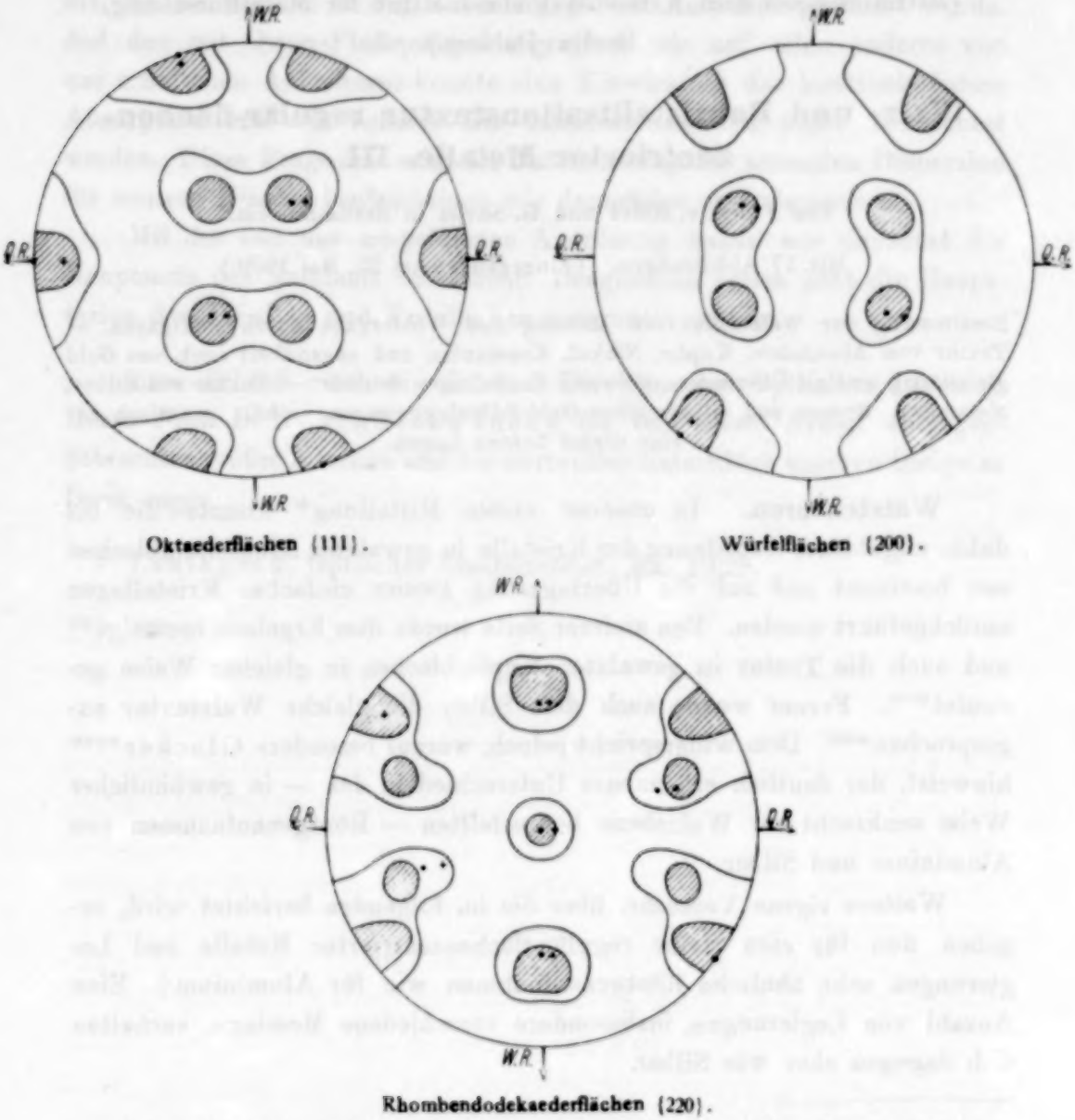
** S. T. Konobejewski, ZS. f. Phys. **39**, 415—426, 1926; R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, S. 330, Berlin 1927.

*** F. Wever und W. Schmidt, Mitt. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenf. **9**, 265—272, 1927; ZS. f. techn. Phys. **8**, 398—400, 1927.

**** R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, S. 329. Berlin 1927.

† Zur Verwendung gelangte wie früher Mo-K-Strahlung. ($\lambda_\alpha = 0{,}71$ Å.) Bei dieser harten Strahlung sind die Unterschiede in den Reflexionswinkeln der niedrig indizierten Kristallflächen verschiedener Metalle so gering, daß die in der vorliegenden Arbeit wiedergegebenen Aufnahmen ohne weiteres vergleichbar sind.

Um zunächst die Textur der Messinge genau angeben zu können, wurden an einem in geeigneter Weise vorbereiteten Präparat* eines



Oktaederflächen {111}. Würfelflächen {200}.

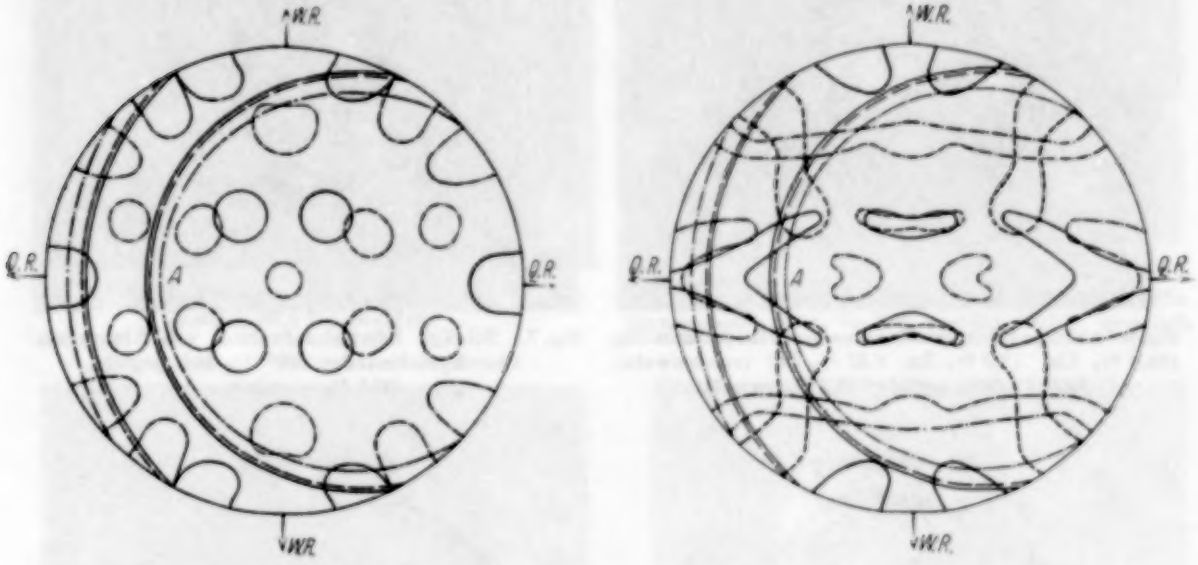
Rhombendodekaederflächen {220}.

Fig. 1 bis 3. Polfiguren für die wichtigsten Kristallflächen bei gewalztem Messing Ms 85 in zwei Intensitätsstufen. (85 % Cu; 98,8 % Dickenabnahme.) W. R. = Walzrichtung. Q. R. = Querrichtung im Blech.

Messings mit 85% Cu (Ms 85) 15 Röntgenaufnahmen in verschiedenen Richtungen hergestellt. Aus diesen wurden, wie früher ausführlich be-

* Das angelieferte oder erschmolzene Material wurde zunächst stark durchgeschmiedet oder rundgewalzt bis auf etwa 4 mm Stärke, dann bei geeigneten Temperaturen ausgeglüht und schließlich möglichst genau in einer Richtung um 99 bis 99,5% in etwa 15 Stichen heruntergewalzt.

schrieben*, die durch Fig. 1 bis 3 wiedergegebenen Polfiguren der drei wichtigsten Kristallflächen für zwei Intensitätsstufen konstruiert. Aus diesen Polfiguren geht in der Tat hervor, daß die Walztextur von Messing durch die von Glocker für Silber angegebene Lage gut erfaßt wird. Diese Lage ist dadurch beschrieben, daß eine [112]-Richtung der Kriställchen parallel zur Walzrichtung, und eine {110}-Ebene parallel zur Walzebene (112-Lage) liegt**. In Fig. 1 bis 3 ist sie durch Punkte kenntlich gemacht. Noch etwas besser wird vielleicht der experimentelle Befund, wie die Kreuzchen in Fig. 1 bis 3 zeigen, durch eine Drehung dieser Lage um die Walzrichtung um etwa 5° wiedergegeben.



Ms 85. Al.

Fig. 4 und 5. Polfiguren (1. Intensitätsstufe) bei gewalztem Ms 85 und Aluminium mit eingezeichneten Reflexionskreisen der Schrägaufnahme.
—— 111 — — — 200 —·—·— 220.

Die Gegenüberstellung der Polfiguren von Messing (Fig. 4) und von Aluminium (Fig. 5) läßt den erheblichen Unterschied in der Lagenmannigfaltigkeit der Kristalle in beiden Fällen deutlich erkennen. Wie nach dem Vorhandensein von zwei verschiedenen Lagen zu erwarten, zeigen die Polfiguren von Aluminium viel weniger von Intensität freie Flächen als diejenigen von Messing. Jedoch scheint auch bei Messing, wie aus verschiedenen einzelnen Aufnahmen hervorgeht, die zweite Lage ([111] || Walzrichtung, {112} || Walzebene = 111-Lage) in geringer In-

* Vgl. Mitt. I, a. a. O.

** Vgl. N. Uspenski und S. Konobejewski, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **50**, 173—184, 1922; ZS. f. Phys. **16**, 215—217, 1923; H. Mark und K. Weissenberg, ZS. f. Phys. **14**, 328—341, 1923; **16**, 314—318, 1923.

tensität vorhanden zu sein. Diese ist aber so gering, daß sie selbst in unserer zweiten Intensitätsstufe der Polfiguren nicht merklich in Erscheinung tritt. Bei Aluminium sind dagegen beide Lagen annähernd gleich stark vertreten*.

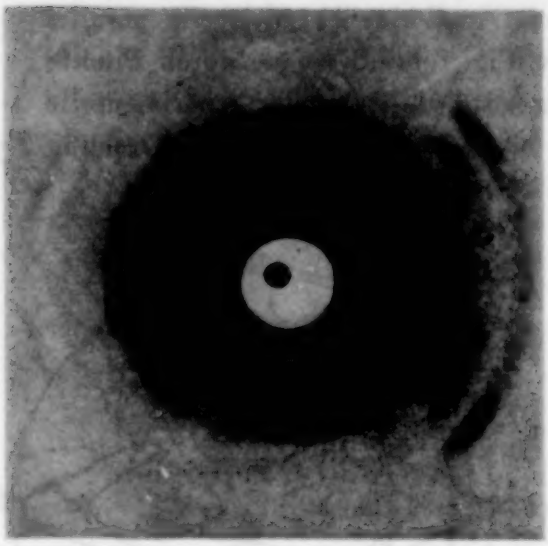


Fig. 6. Schräge Röntgenaufnahme von Handelsmessing (84,4 % Cu, 15,7 % Zn, 0,07 % Fe) (rundgewalzt, 500° 1/2 Std. geglüht, 99,2 % gewalzt).

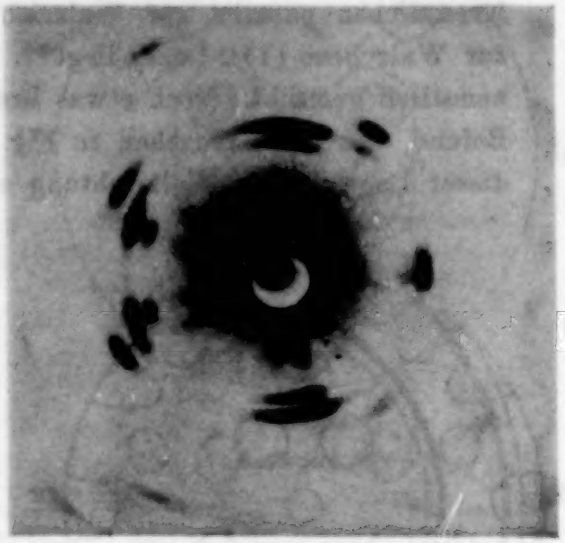


Fig. 7. Schräge Röntgenaufnahme von Aluminium (durchgeschmiedet, 500° 1/2 Std. geglüht, 99,5 % gewalzt).

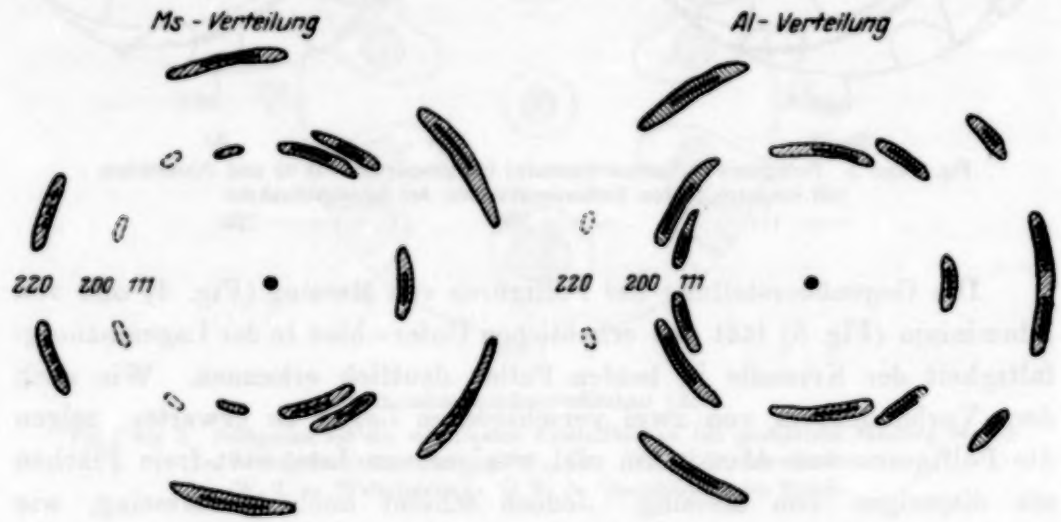


Fig. 8. Schematische Röntgenaufnahmen der 20° um die Walzrichtung gedrehten Proben.

Da eine genaue Untersuchung mehrerer anderer Stoffe eine sehr umfangreiche Arbeit bedeutet, wurde nach einer Lage gesucht, bei der sich

* F. Wever und W. Schmidt, a. a. O., geben für das Verhältnis beider Lagen in Aluminium 1,4:1 an.

die Unterschiede der Texturen in den Aufnahmen scharf ausprägen. Besonders geeignete Aufnahmen ergibt nun, wie aus den Polfiguren (Fig. 4 und 5) hervorgeht, eine Lage der Bleche, bei der sie 20° um die Walz-

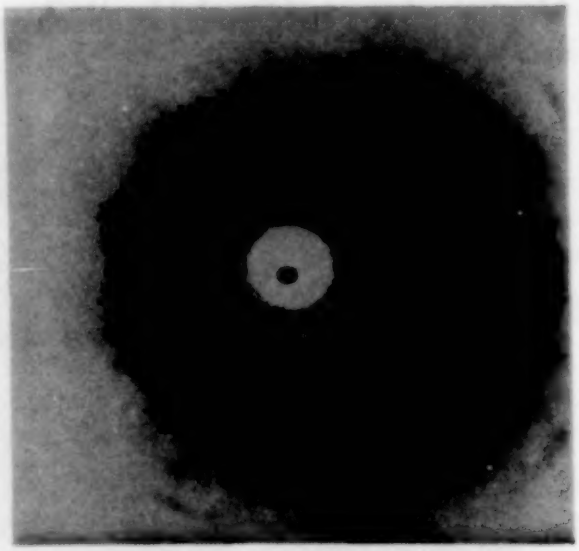


Fig. 9. Elektrolytkupfer (rundgewalzt, 300°, 1/2 Std. geglüht, 98,8 % gewalzt).

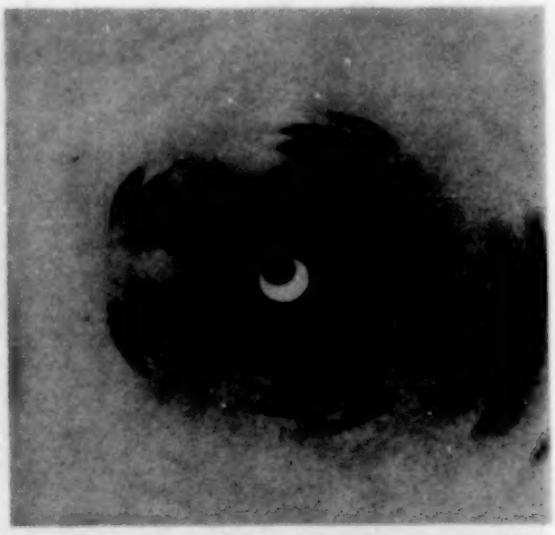


Fig. 10. Vakuumerschmolzenes Nickel mit 0,5 % Mn (geschmiedet, 900°, 1/2 Std. geglüht, 98,8 % gewalzt).

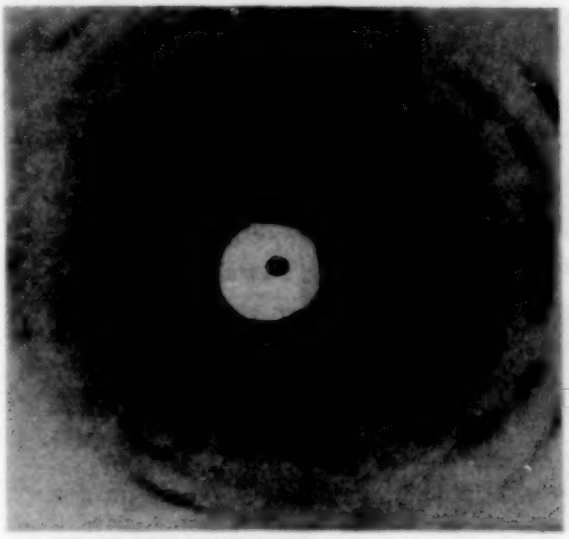


Fig. 11. Feingold (geschmiedet, 500°, 1/2 Std. geglüht, 99,6 % gewalzt).

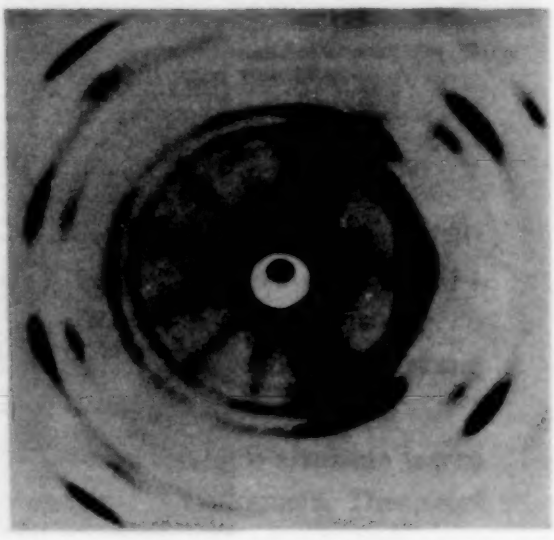


Fig. 12. Vakuumerschmolzenes Feinsilber (geschmiedet, 250° 1/2 Std. geglüht, 99,0 % gewalzt).

Fig. 9 bis 12. Schräge Röntgenaufnahmen von reinen Metallen.

richtung aus der zum Röntgenstrahl senkrechten Stellung herausgedreht sind. Bei Ms 85 ist dann nach Fig. 6 die linke Hälfte der Aufnahme, die der Stelle *A* in der Polfigur (Fig. 4) entspricht, fast frei von Reflexen. Bei Aluminium ist dagegen entsprechend Fig. 7 gerade dieser Teil der Auf-

nahme von charakteristischen Intensitäten gefüllt. Zur Veranschaulichung sind noch in Fig. 8 die aus den Polfiguren (Fig. 4 und 5) konstruierten theoretischen Röntgenaufnahmen für Messing und Aluminium wieder-

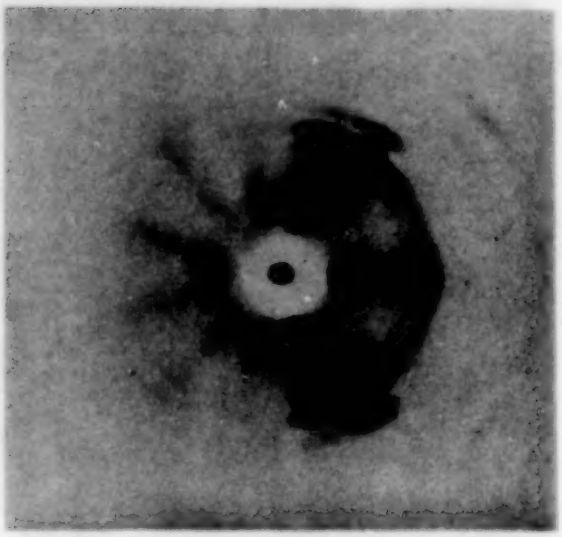


Fig. 13. 70 % Au, 30 % Ag (geschmiedet, 750°, 1/2 Std. geglüht, 98,8 % gewalzt).

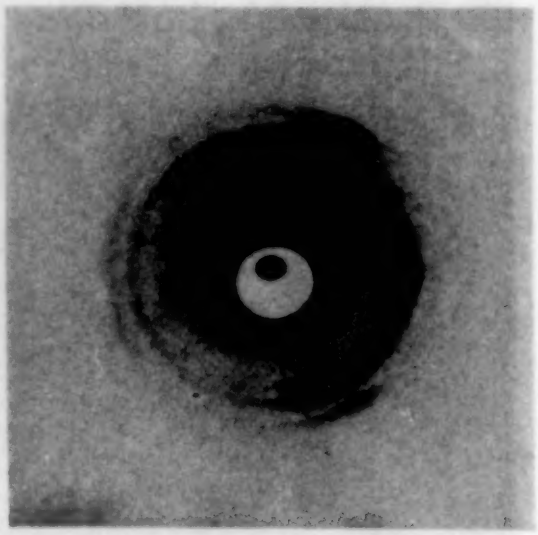


Fig. 14. 95 % Cu, 5 % Sn (geschmiedet, 700°, 1/2 Std. geglüht, 99,1 % gewalzt).

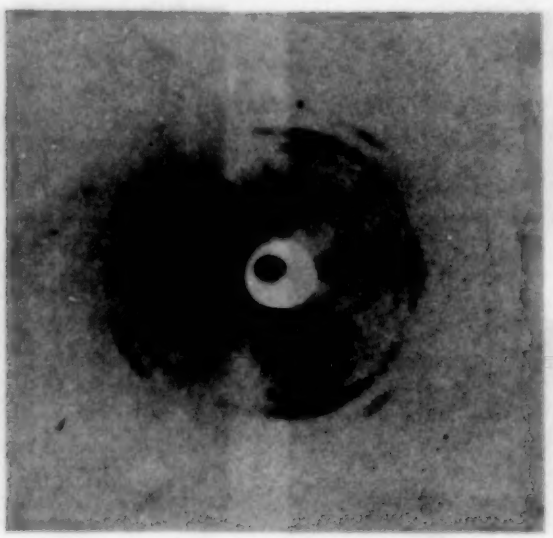


Fig. 15. 60 % Cu, 40 % Ni (Konstantan) (geschmiedet, 600°, 1/2 Std. geglüht, 98,8 % gewalzt).

Fig. 13 bis 15. Schräge Röntgenaufnahmen von Legierungen.

gegeben. An Hand einer solchen Aufnahme läßt sich, wie Fig. 9 bis 15 für eine Anzahl anderer Metalle und Legierungen zeigen, eine einigermaßen zuverlässige Aussage darüber machen, ob sich eine Textur einer der beiden genannten Gruppen zuteilen läßt.

Von den reinen Metallen zeigen Kupfer (Fig. 9) und Nickel (Fig. 10) praktisch das gleiche Bild wie Aluminium (Fig. 7). Die Aufnahme von Gold (Fig. 11) stimmt in den wesentlichen Zügen ebenfalls mit denen von Aluminium, Kupfer und Nickel überein. Kleine, möglicherweise vorhandene Unterschiede erklären sich vielleicht durch eine etwas größere Streuung bei Gold, vielleicht auch durch einen verschiedenen Anteil der zwei Lagen.

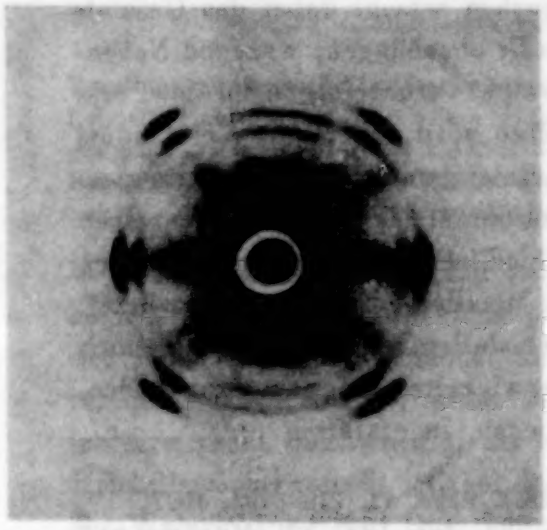


Fig. 16. Röntgenaufnahme senkrecht zur Walzebene von Nickel.

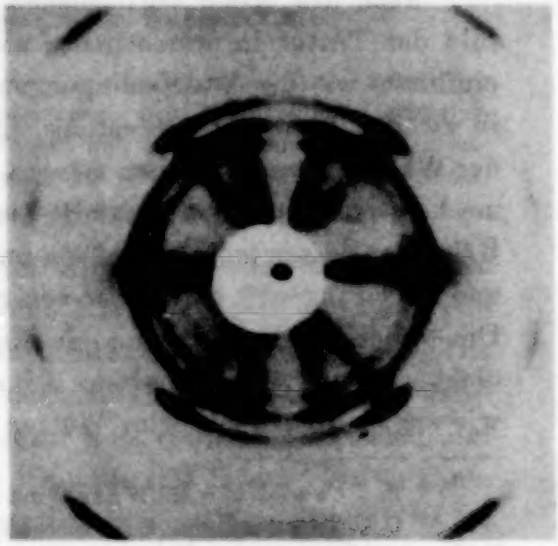


Fig. 17. Röntgenaufnahme senkrecht zur Walzebene von Silber.

Das Bild von Silber (Fig. 12) hat dagegen ein ganz gleichartiges Aussehen wie das von Messing*.

Von Legierungen geben Gold–Silberlegierungen mit Gehalten von 30 und mehr Gew.-Proz. Ag nach Fig. 13 und eine Zinnbronze nach Fig. 14 ähnliche Bilder wie Messing und Silber, Konstantan dagegen, wie Fig. 15 zeigt, eine Aufnahme wie Kupfer und Nickel. Eine Gold-Silberlegierung mit 5% Ag ergab ebenfalls eine dem Gold ähnliche Aufnahme.

Auch Aufnahmen bei Durchstrahlung senkrecht zur Walzebene lassen schon, wie erwähnt, die Unterschiede in den Texturen erkennen. Dies zeigt

* Von den vier Stoffen Aluminium, Kupfer, Silber und Nickel wurde im Laufe der Untersuchung eine große Zahl von Aufnahmen an Präparaten verschiedener Reinheit und verschiedener Vorbehandlung durchgeführt, die ausnahmslos gleichartige Bilder für Aluminium, Kupfer und Nickel und andersartige für Silber ergaben. Die von Wever und Schmidt a. a. O. festgestellte Gleichartigkeit der Texturen von Aluminium, Kupfer und Silber widerspricht allen sonstigen Beobachtungen. Da von ihnen keine Aufnahmen veröffentlicht sind, läßt sich der Grund dieser Unstimmigkeit nicht feststellen.

z. B. deutlich der Vergleich einer Nickelaufnahme in Fig. 16 mit einer solchen von Silber in Fig. 17.

Durch die vorliegende Untersuchung ist nachgewiesen, daß die Walztexturen der regulär-flächenzentrierten Metalle und Legierungen nicht gleichartig sind. Die Unterschiede lassen sich jedoch, wie es auch schon bei der Ziehtextur von Drähten festgestellt wurde*, auf die Überlagerung zweier Texturen in verschiedenem Verhältnis zurückführen.

Nach den bisher vorliegenden Versuchen scheint dabei das Gesamtbild der Textur im wesentlichen vom Stoffe abzuhängen; während Nebeneinflüsse, wie die Walzbedingungen, etwaige Verunreinigungen usw. erst in zweiter Linie von Bedeutung sind. Man wird daher zum Verständnis der Walztexturen versuchen müssen, ihre Entstehung auf dem Verformungsmechanismus einzelner Kristalle zurückzuführen. Versuche an einzelnen Kristallen lassen jedoch wohl ein unterschiedliches Verhalten von Metallen und Legierungen**, nicht aber von reinen Metallen unter sich erkennen***. Die bisherigen Versuche an einzelnen Kristallen reichen allerdings noch nicht aus, um ihr Verhalten bei so verwickelten Spannungszuständen, wie sie im Haufwerk beim Walzen vorliegen, zu erklären.

---

* E. Schmid und G. Wassermann, ZS. f. Phys. **42**, 779—794, 1927.

** C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **115**, 148—166, 1927; M. Masima und G. Sachs, ZS. f. Phys., **50**, 161—186, 1928; Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Phys. **55**, 581—620, 1929.

*** C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 289—296, 1926.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.)

Walz- und Rekristallisationstextur regulär-flächenzentrierter Metalle. IV.

Von Frhrn. v. Göler und G. Sachs in Berlin-Dahlem.

Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1929.)

Verschiedene Rekristallisationstexturen bei Kupfer und Silber. — Verschärfung der Kristallgleichrichtung bei hohen Glühtemperaturen. — Einfluß von Verunreinigungen. — Würfeltextur bei Kupfer, Gold, Nickel und Konstantan. — Komplizierte Rekristallisationstextur bei Silber und Messingen. — Zusammenhang mit Walztextur. — Polfiguren der Rekristallisationstextur von Messing.

Rekristallisationstexturen. Beim Ausglühen von Blechen kann beim Ersatz der durch Walzen verformten Kristalle durch neue eine von der Walztextur verschiedene Rekristallisationstextur entstehen. Die regulär-flächenzentriert kristallisierenden Metalle verhalten sich dabei insofern recht merkwürdig, als bei Kupfer eine einfache Anordnung der Kristalle sichergestellt ist, bei der die Kristalle mit je einer Würfelkante der Walzrichtung und Querrichtung parallel liegen (Würfeltextur)*, bei Silber** dagegen in Übereinstimmung mit Messing*** eine andere, verwickeltere Kristallage mit einer [112]-Richtung parallel der Walzrichtung und einer {113}-Ebene in der Walzebene (113-Textur). Besonders überraschend ist dabei, daß die sonst sehr ähnlichen Metalle Kupfer und Silber sich so grundsätzlich verschieden verhalten. Um einen weiteren Überblick über die Gesetzmäßigkeiten der Kristallgleichrichtung bei der Rekristallisation zu erhalten, wurden daher eine Anzahl verschiedener Metalle und Legierungen untersucht, wobei besonders auch den Entstehungsbedingungen der Textur und dem Einfluß von Verunreinigungen nachgegangen wurde.

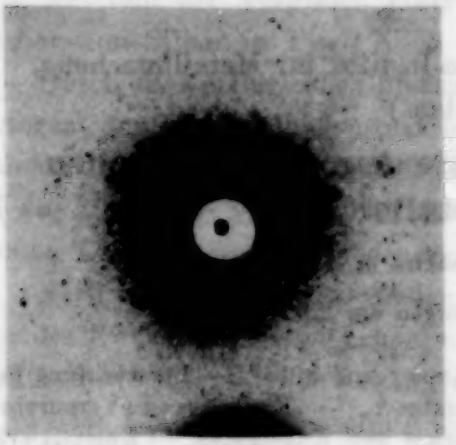
Entstehungsbedingungen. Von unserer früheren Untersuchung her ist es zunächst bekannt, daß für das Entstehen einer guten Rekristalli-

---

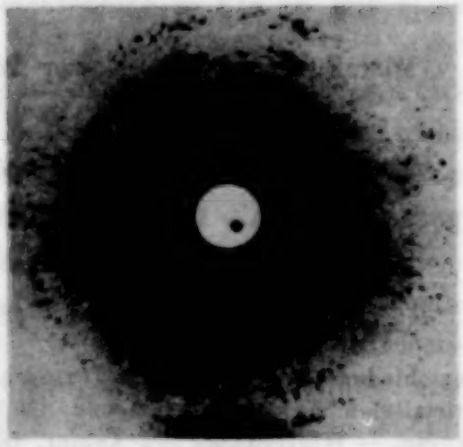
* Vgl. unsere II. Mitteilung, ZS. f. Phys. **41**, 889—906, 1927; ferner H. Widmann, ebenda **45**, 200—224, 1927.

** R. Glocker, ebenda **31**, 386—410, 1925; R. Glocker und E. Kaupp, ZS. f. Metallkde. **16**, 377—379, 1924; R. Glocker, E. Kaupp und H. Widmann, ebenda **17**, 353—357, 1925; R. Glocker und H. Widmann, ebenda **19**, 41—43, 1927; H. Widmann, ZS. f. Phys. **45**, 200—224, 1927.

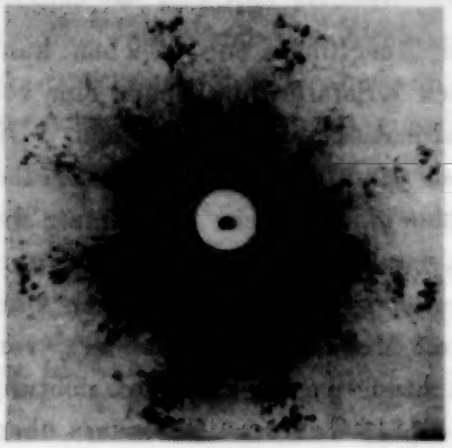
*** A. Bass und R. Glocker, ZS. f. Metallkde. **20**, 179—183, 1928; O. Bauer, Frhr. v. Göler und G. Sachs, ebenda S. 202—208.



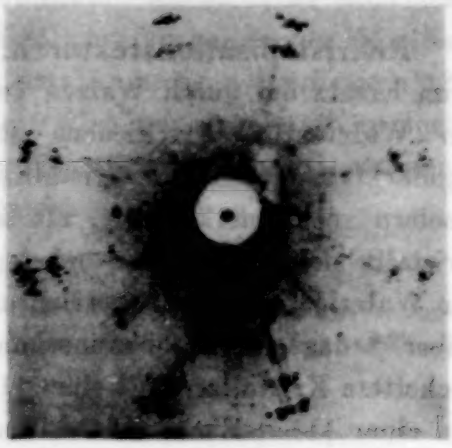
71 %



80 %

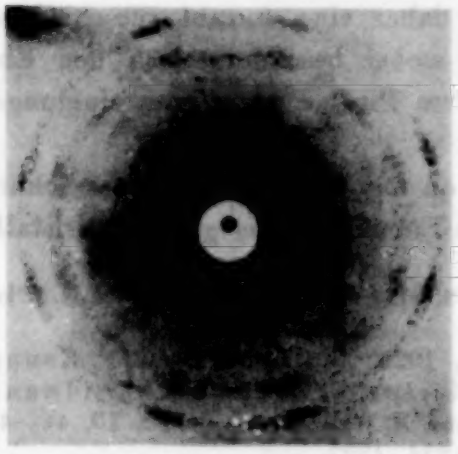


90 %

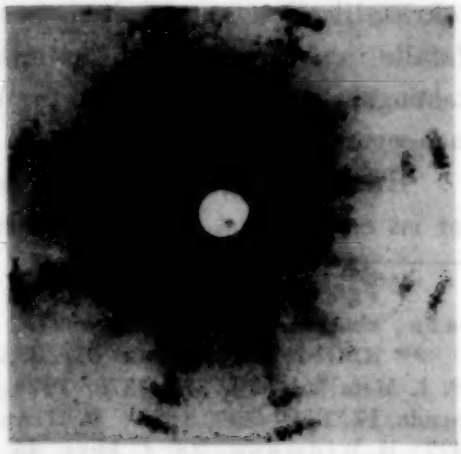


95 %

Fig. 1 bis 4. Ausbildung der Rekristallisationstextur bei Elektrolytkupfer, um verschiedene Beträge gewalzt. (Geglüht 400°, 1/2 Std.)



750°



1320°

Fig. 5 und 6. Ausbildung der Rekristallisationstextur bei Nickel (mit 0,5 % Mn), bei verschiedenen Temperaturen, 1/2 Std. geglüht (Gewalzt 97,6 %).

sationstextur das Gefüge des Ausgangsmaterials feinkörnig und ungeordnet sein muß. Dies wurde stets dadurch erreicht, daß das angelieferte oder selber erschmolzene Material gut durchgeschmiedet oder rundgewalzt und dann bei niedrigen Temperaturen ausgeglüht wurde. Noch mehr als Grobkörnigkeit* stört die Anwesenheit einer Kristallgleichrichtung im Ausgangsmaterial, da dann sowohl die Walztextur als auch die Rekristallisationstextur stark von der normalen abweichen können. Auch muß das Blech stets möglichst genau in der gleichen Richtung gewalzt werden.

Ferner stellt sich nach dem Röntgenbild eine ausgeprägte und dementsprechend deutbare Kristallgleichrichtung erst nach höheren Walzgraden ein, bei Kupfer nach Fig. 1 bis 4 etwa bei Walzgraden oberhalb 80 % (= Höhenverminderung zwischen den beiden letzten Glühungen). Ist das Blech um mehr als etwa 95 % herabgewalzt, so ist die Würfellage nach dem Glühen bei allen Temperaturen so ausgeprägt, daß Kristalle, die um mehr als 10° von der Würfellage abweichen, kaum vorkommen**.

Die Gleichrichtung der Kristalle wird in den meisten Fällen auch mit der Höhe der Glühtemperatur besser. Bei der Betrachtung der Röntgenaufnahmen muß beachtet werden, daß hochgeglühtes Material vielfach grobkörnig ist und daher eine einwandfreie Deutung erschwert. Kupfer, das schon bei niedrigen Temperaturen eine sehr scharfe Gleichrichtung besitzt, läßt im Röntgenbilde die Wirkung der Glühtemperatur nicht besonders gut erkennen. Beobachtungen über das Ziehen von Hohlkörpern*** lassen sich aber dahin deuten, daß die Würfeltextur auch bei Kupfer mit Steigerung der Glühtemperatur schärfer wird. Sehr deutlich ist dies in den Röntgenbildern von Nickel (Fig. 5 und 6) sowie Gold (Fig. 7 und 8) zu erkennen. Die für Gold wiedergegebenen Aufnahmen sind Laueaufnahmen und somit nicht ohne weiteres deutbar. Daß hier eine Würfeltextur vorliegt, wurde auch durch Drehaufnahmen festgestellt. Ähnlich wie Nickel und Gold verhielt sich auch eine Kupferlegierung mit 2 % Zn.

Bei Silber soll nach Glocker**** die Rekristallisationstextur durch Glühen bei hohen Temperaturen einem ungeordneten Gefüge Platz machen. Diese Feststellung konnten wir, wie Fig. 9 bis 12 zeigen, nicht bestätigen.

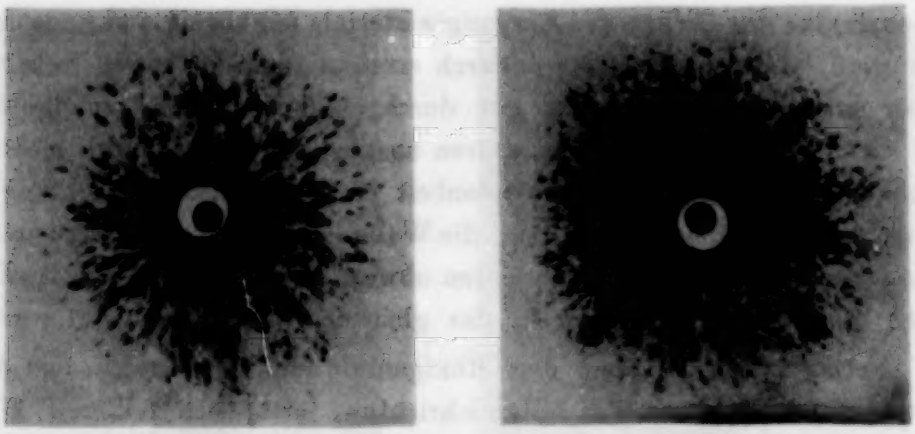
---

* Den Einfluß der Korngröße im Ausgangsmaterial lassen z. B. die Aufnahmen für Silber (Fig. 11 bis 14) erkennen.

** Auch nach einer zwischen 100 und 150° vorgenommenen Bearbeitung war die Rekristallisationstextur scharf ausgesprochen.

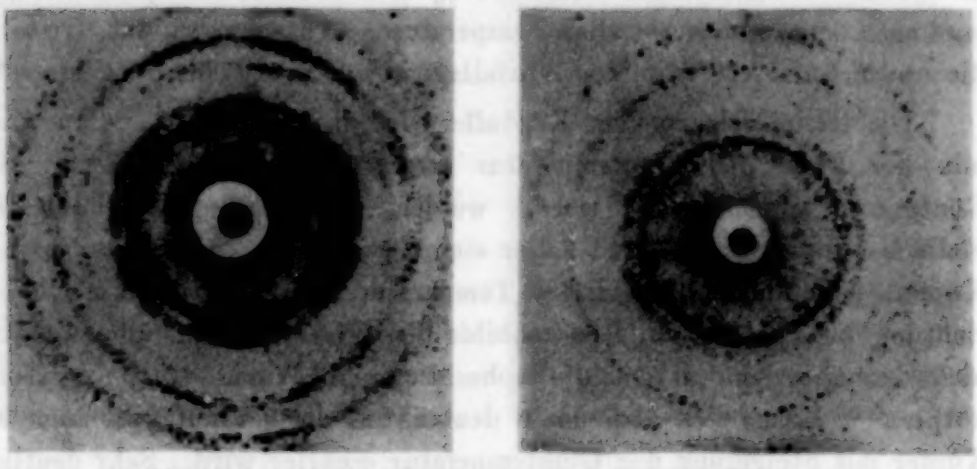
*** K. Kaiser, ZS. f. Metallkde. **19**, 435—437, 1927.

**** R. Glocker, a. a. O.

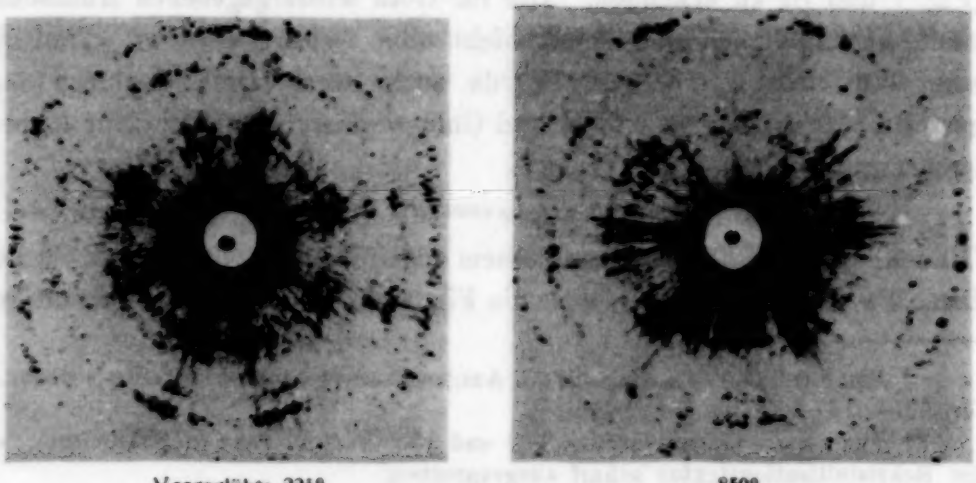


220° 1000°

Fig. 7 und 8. Ausbildung einer Rekristallisationstextur bei Feingold, bei verschiedenen Temperaturen, $^1/_2$ Std. geglüht (gewalzt 99,6 %).



Vorgeglüht: 225° 850°
Geglüht: 215° 215°



Vorgeglüht: 225° 850°
Geglüht: 920° 920°

Fig. 9 bis 12. Ausbildung der Rekristallisationstextur bei vakuumerschmolzenem Silber, geschmiedet, bei verschiedenen Temperaturen vorgeglüht, gewalzt (99,5 %) und bei verschiedenen Temperaturen geglüht.

Danach erscheint die Rekristallisationstextur nach dem Glühen bei 920° eher schärfer ausgeprägt als nach dem Glühen bei niedrigen Temperaturen*. Besonders deutlich tritt dies in der an sich unvollkommenen Rekristallisationstextur des einen vor dem Walzen verhältnismäßig hoch geglühten (850°) und dadurch grobkörnig gewordenen Präparats (Fig. 10 und 12) hervor.

Einfluß von Verunreinigungen. Das oben angeführte Nickel enthielt aus Verarbeitungsgründen** Beimengung an einem anderen Stoff, und zwar 0,5 % Mangan. Nach der scharfen Ausprägung der Würfeltextur bei diesem Nickel sind also 0,5 % Mangan, die mit Nickel eine feste Lösung bilden, von geringer Wirkung auf die Ausprägung einer Rekristallisationstextur. Auch Zink, das mit Kupfer Mischkristalle bildet, beeinträchtigt die Rekristallisationslage des Kupfers, wie die oben angeführte Legierung mit dem immerhin erheblichen Gehalt von 2 % Zn zeigt, nur wenig, und zwar im Sinne der Überführung in die noch zu besprechende Rekristallisationstextur der Messinge.

Von geringem Einfluß war ferner bei Kupfer der Sauerstoffgehalt. Selbst ein Material mit dem außergewöhnlich hohen Sauerstoffgehalt von 0,15 % ergab eine scharfe Würfeltextur.

Dagegen erwiesen sich die bei handelsüblichem Material sonst vorhandenen Verunreinigungen von sehr starker Wirkung. Nach Fig. 13 und 14 zeigen z. B. Raffinadekupfer mit geringem Phosphor- und Arsengehalt und Mondnickel mit den üblichen Verunreinigungen höchstens andeutungsweise eine Kristallgleichrichtung.

Bei Aluminium konnte eine von der Walztextur verschiedene Rekristallisationstextur bisher nicht beobachtet werden. Im allgemeinen erscheint das Gefüge von geglühtem Aluminiumblech ungeordnet. Bei sehr reinem Aluminium (99,93 % Al) konnten wir allerdings — besonders in sehr hoch geglühten Blechen — eine deutliche Gleichrichtung der Kristalle feststellen, wie es die Drehaufnahme um die Walzrichtung (Fig. 15) erkennen läßt. Die dazugehörige Textur ist aber, soweit die Grobkörnigkeit des Präparats einen Schluß gestattete, nur wenig von der Walztextur verschieden, zweifellos aber schärfer ausgeprägt***. Aluminium

---

* Dies war auch bei einem Präparat der Fall, das ohne Zwischenglühung aus dem Gußzustand um 98,8 % herabgewalzt worden war.

** Sehr reines Nickel läßt sich nicht verarbeiten. Eine Probe, die wir uns aus chemisch reinem Nickelpulver sintern und warmwalzen ließen, konnte von uns nicht weitergewalzt werden.

*** Vgl. Fig. 14 in Mitteilung I, ZS. f. Phys. **41**, 880, 1927.

scheint sich also als Blech ganz ähnlich wie als Draht zu verhalten, wo die Ziehtextur bei sehr reinem Material ebenfalls durch Glühen schärfer wird*. Daß der Reinheitsgrad auch hier für die Erhaltung einer Kristallgleichrichtung von Bedeutung ist, fand sich noch in einem tech-

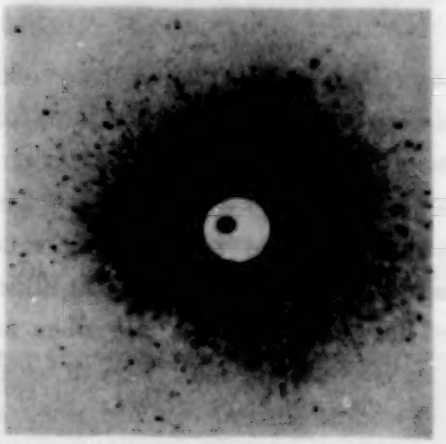


Fig. 13. Röntgenaufnahme von Raffinadekupfer, 99,7 % gewalzt und 1000°, 1/2 Std. geglüht. (99,73 % Cu, 0,2 % Ni, 0,02 % Fe, 0,035 % P, 0,012 % As.)

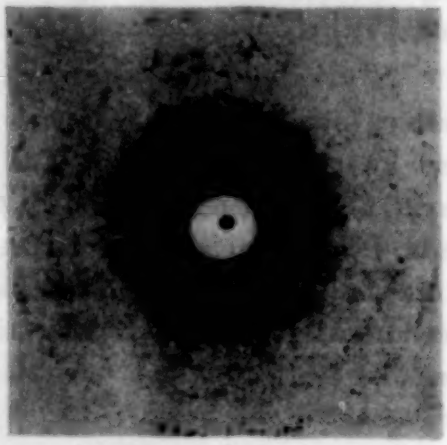


Fig. 14. Röntgenaufnahme von Mondnickel, 99,2 % gewalzt und 900°, 1/2 Std. geglüht. (99,52 % Ni und Co, 0,05 % Cu, 0,15 % Fe, 0,15 % Mg, 0,04 % Si, 0,09 % C.)

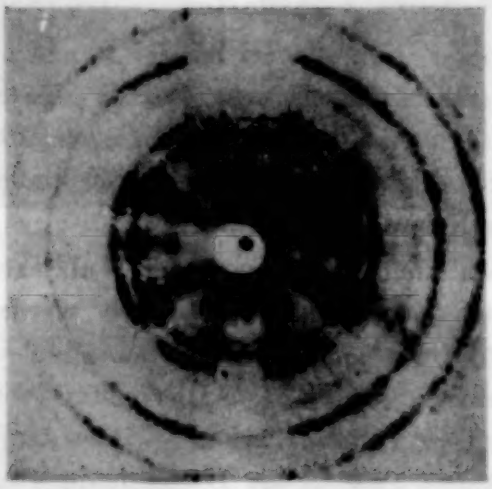


Fig. 15. Drehaufnahme (um Walzrichtung) von sehr reinem Aluminium (99,93 % Al, 98,0 % gewalzt, 600°, 1/2 Std. geglüht.)

nischen Falle bestätigt. Ein Material mit 0,17 % Si führte beim Ziehen von Hohlkörpern zu unebenen Rändern (Zipfelbildung), verhielt sich also anisotrop, ein solches mit 0,3 % Si dagegen nicht**.

---

* Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Metallkde. **19**, 90–93, 1927; E. Schmid und G. Wassermann, ZS. f. techn. Phys. **9**, 106—109, 1928.

** Näheres siehe Mitteilung V, ZS. f. Phys. **56**, 495, 1929.

Rekristallisationstexturen verschiedener Metalle und Legierungen. Durch die vorliegende Untersuchung ist also die Würfeltextur außer für Kupfer auch noch für Gold (Fig. 8) und Nickel (Fig. 6) als Rekristallisationstextur aufgefunden worden. Unter geeigneten Bedingungen ist die Gleichrichtung der Kristalle im Blech sehr scharf ausgeprägt. Die Würfeltextur bleibt in der Regel bei geringen Zusätzen, die in fester Lösung aufgenommen werden, erhalten, so bei Zusatz von 2 % Zink zu Kupfer. Außerdem tritt sie auch noch entsprechend Fig. 16 bei Kupfer-Nickellegierungen (Konstantan) auf.

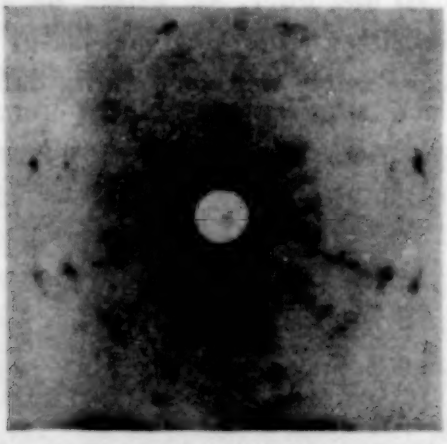


Fig. 16. Würfeltextur bei Konstantan. (98,8 % gewalzt, 1000°, 1/2 Std. geglüht.)

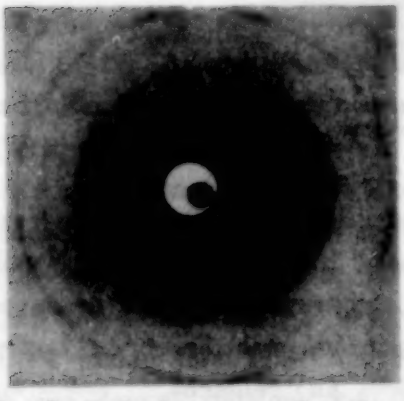


Fig. 17. Drehaufnahme von Feinsilber. (99,5 % gewalzt, 500°, 1/2 Std. geglüht.)

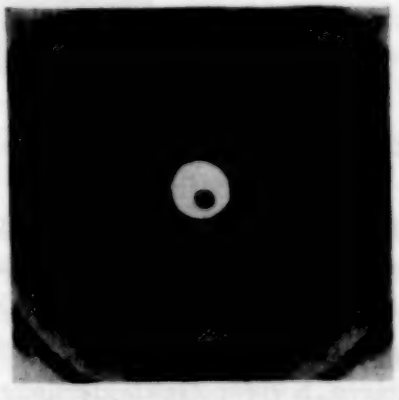


Fig. 18. Drehaufnahme von Messing mit 85 % Kupfer. (99,3 % gewalzt, 500°, 1/2 Std. geglüht.)

Dagegen besitzt Silber, soweit bisher festgestellt ist, als einziges reines Metall mit regulär-flächenzentriertem Gitter eine ganz andere, verwickeltere Rekristallisationslage (113-Textur). Eine hierfür charakteristische Drehaufnahme (um die Walzrichtung) zeigt Fig. 17. Sehr ähnlich erscheint auch nach Fig. 18 die Rekristallisationstextur von Messing mit 85 % Kupfer, die gleichartig auch bei anderen Messingen mit einem

Kupfergehalt zwischen 90 und 63 % auftritt*. Ferner zeigten noch andeutungsweise eine Bronze mit 5 % Zinn und eine Silberlegierung mit 1 % Zink diese Textur.

Bei Gold-Silberlegierungen geht mit zunehmendem Silbergehalt die Rekristallisationsanordnung von der Würfeltextur zur 113-Textur über. Legierungen mit 5 und 30 % Ag zeigen nach Drehaufnahmen (Fig. 19) vorherrschend die Würfeltextur. Dabei ist aber offensichtlich ein Teil der Kriställchen nach der 113-Textur orientiert, wie ein Vergleich mit der Aufnahme von Silber (Fig. 17) erkennen läßt. Aufnahmen von Legierungen mit 70 und 95 % Ag hatten dagegen das gleiche Aussehen wie solche von Silber. Die Übergangsnatur der Textur von hoch goldhaltigen Legierungen zeigte sich auch darin, daß bei Vorversuchen an

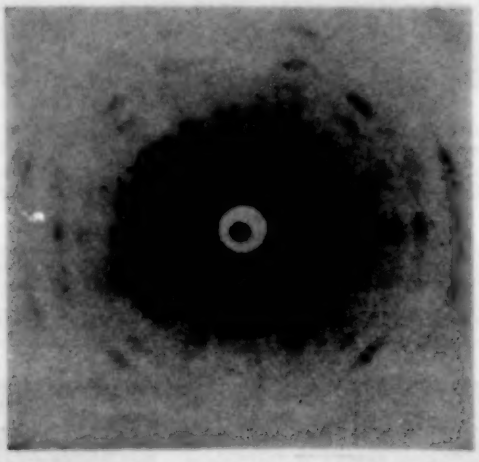


Fig. 19. Würfeltextur bei einer Gold-Silberlegierung mit 30 % Ag.
(99 % gewalzt, 1000°, 1/2 Std. geglüht, Drehaufnahme um die Walzrichtung.)

einer Legierung mit 5 % Ag eine ausgesprochene 113-Textur, an einer Legierung mit 30 % Ag eine ausgesprochene Würfeltextur erhalten wurde, so daß die Kristallanordnung bei diesen Legierungen offenbar besonders empfindlich ist. Ähnliche Erfahrungen wurden auch bei hoch kupferhaltigen Kupfer-Zinklegierungen (0,2 bis 3 % Zn) gemacht.

Bei Aluminium tritt eine von der Walzlage verschiedene Rekristallisationstextur anscheinend überhaupt nicht auf. Bei genügender Reinheit bleibt nur die Walzlage ganz oder teilweise erhalten (Fig. 15). Auch bei Palladium und Platin ergaben bisher einige Vorversuche keine ausgeprägte Rekristallisationstextur.

---

* O. Bauer, Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Metallkde. **20**, 202—208, 1928.

Der Umstand, daß Silber sich so ganz verschieden von den anderen, ihm nicht nur im Gitterbau, sondern auch in allen Eigenschaften sehr ähnlichen Metallen verhält, gab Veranlassung zur Untersuchung einer größeren Zahl verschieden reiner und verschieden behandelter Silberproben. Insbesondere wurden, da ein Einfluß von gelöstem Sauerstoff vermutet worden war, einige Schmelzen im Vakuum ausgeführt und eine Probe aus einem im Hochvakuum destillierten Silber hergestellt. In allen Fällen ergab sich aber übereinstimmend die 113-Textur, die demnach wirklich als Rekristallisationslage des Silbers angesprochen werden muß*.

Eine gewisse Erklärung für das abweichende Verhalten von Silber gibt nur der Umstand, daß die beiden in der Rekristallisationstextur verschiedenen Stoffgruppen sich auch deutlich in ihrer Walztextur unterscheiden. Alle Stoffe mit Würfeltextur (Kupfer, Nickel, Gold, Konstantan) besitzen eine Walztextur, bei der zwei Kristallagen sich überlagern, während bei den Stoffen mit der 113-Textur (Silber, Messing, Bronze) in gewalztem Zustande praktisch nur die eine der beiden Walzlagen auftritt**.

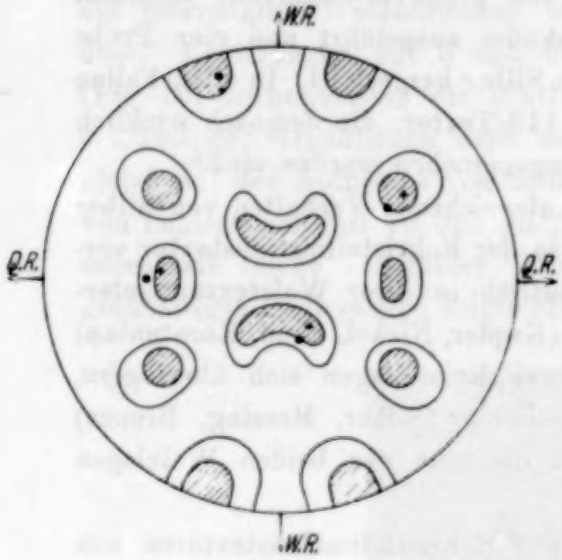
Die Deutung der verschiedenartigen Rekristallisationstexturen von Kupfer usw. und von Silber wäre damit auf die Aufgabe zurückgeführt, die verschiedenartige Walztextur dieser Stoffe zu erklären.

Die Rekristallisationslage von Messing. Um von der 113-Textur ein genaueres Bild zu gewinnen, erschien es notwendig, auch von ihr eine eingehendere Auswertung durchzuführen. Die für Ms 85 (Messing mit 85 % Kupfer) in gleicher Weise wie für die Walztextur** ermittelten Polfiguren der drei wichtigsten Kristallflächen für die 113-Textur geben Fig. 20 bis 22 wieder. In diese sind auch die der 113-Lage entsprechenden Punkte (•) eingetragen. Der Intensitätsverteilung wird jedoch noch besser eine Lage gerecht, die von der 113-Lage um etwa 10° abweicht und in den Fig. 20 bis 22 durch Kreuze (×) gekennzeichnet ist. Daß die Rekristallisationslage der Messinge — und auch des Silbers — nicht genau der 113-Lage entspricht, geht auch schon in anschaulicher Weise daraus hervor, daß in den Drehaufnahmen (Fig. 17 und 18) die Intensitätsmaxima der innersten Interferenzkreise nicht genau auf Schichtlinien, d. h. auf annähernd horizontalen Linien, liegen. Eine besondere Aufnahme, bei der der 113-Reflexionskreis durch die Normalrichtung verlief, zeigte ferner, daß diese nicht mit einem Intensitätsmaximum von 113-Reflexen zusammenfällt. Wenn diese Abweichung auch praktisch von

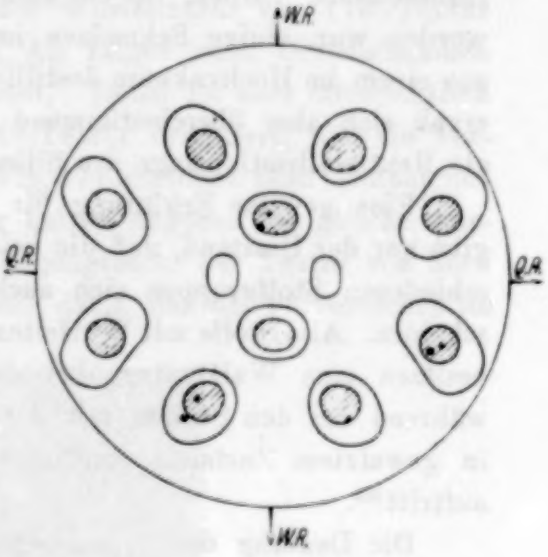
* H. Widmann, ZS. f. Phys. **45**, 200—204, 1927.

** Vgl. Mitteilung III, ebenda **56**, 477, 1929.

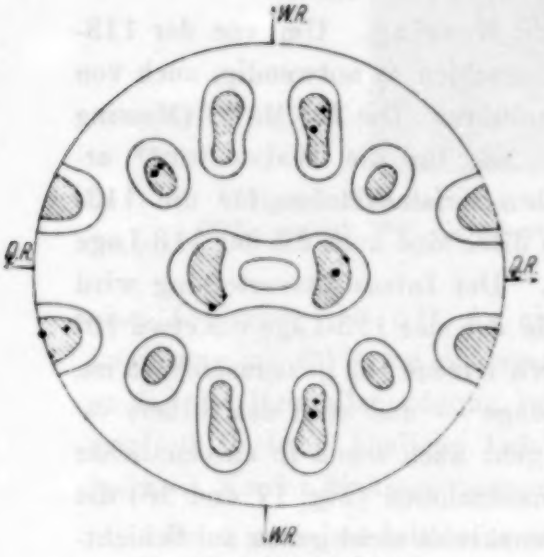
geringer Bedeutung ist und die Rekristallisationslage in ihren charakteristischen Zügen durch die 113-Lage ausreichend beschrieben wird, so erscheint es doch bemerkenswert, daß die 113-Textur im Gegensatz zur Würfeltextur keine streng rationale Lage ist.



Oktaederflächen.



Würfelflächen.



Rhombendodekaederflächen.

Fig. 20 bis 22. Polfiguren für die wichtigsten Kristallflächen bei Ms 85 gewalzt (98,8 % Dickenabnahme) und bei 500° $\frac{1}{2}$ Std. geglüht.

Ein Zusammenhang zwischen der 113-Textur und der dazugehörigen Walztextur (112-Textur) ist nicht erkennbar. Eigenartig ist nur der Umstand, daß diese Rekristallisationslage aus der Walztextur einfach durch Drehung um die Walzrichtung um 30° hervorgeht.

Das bisherige Tatsachenmaterial reicht offenbar noch nicht aus, um irgendwelche umfassenderen Gesetzmäßigkeiten festzutellen, welche das Kristallwachstum bei der Rekristallisation von Blechen regulär-flächenzentrierter Metalle regeln.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.)

Walz- und Rekristallisationstextur regulär-flächenzentrierter Metalle. V.

Von Frhrn. v. **Göler** und **G. Sachs** in Berlin-Dahlem.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen 23. Mai 1929.)

Richtungsabhängigkeit der Festigkeitseigenschaften von Blechen infolge gesetzmäßiger Kristallanordnung. — Zipfelbildung beim Ziehen von Hohlkörpern. — Vergleich mit Eigenschaften entsprechend gelagerter Aluminiumkristalle.

Textur und Eigenschaften. Die röntgenographisch festgestellte Anisotropie eines Bleches kommt auch in seinen Eigenschaften zum Ausdruck. Bei den regulär-flächenzentrierten Metallen können besonders die für die Technik wichtigen Festigkeitseigenschaften in starkem Maße richtungsabhängig sein*.

Von einer Anzahl von Metallen und Legierungen wurden daher Festigkeit und Dehnung von Proben bestimmt, welche gewalzten und geglühten Blechen in verschiedener Lage zur Walzrichtung entnommen waren. Die Bleche waren nach der üblichen Vorbehandlung von 4 mm auf annähernd 0,3 mm, also rund 92 % Höhenverminderung, herabgewalzt. Die Zerreißstäbe hatten eine Breite von 4 mm und eine Meßlänge von 18 mm. Im allgemeinen wurden je zwei bis vier gleichartig behandelte Stäbe zerrissen, die an verschiedenen Stellen des Bleches entnommen waren.

Bei dem verhältnismäßig niedrigen Walzgrad von 92 % ist die Gleichrichtung in den Röntgenaufnahmen noch nicht sehr ausgesprochen. Eine Anisotropie der Eigenschaften ist nichtsdestoweniger, wie Fig. 1 bis 4 zeigen, in den Fällen, wo sie zu erwarten war, deutlich nachweisbar**.

Die Richtungsabhängigkeit der Blecheigenschaften ist nun in den Fig. 1 bis 4 in Vergleich gesetzt mit den Festigkeitseigenschaften entsprechend orientierter einzelner Kristalle. Benutzt wurde dazu die

---

* W. Köster, ZS. f. Metallkde. **18**, 112—116, 1926; Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 889—906, 1927; O. Bauer, Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Metallkde. **20**, 202—208, 1928; F. Körber und H. Hoff, Mitt. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch. **10**, 175—187, 1928.

** Der mittlere Fehler in den Festigkeitsversuchen beträgt für die Festigkeiten etwa 2 %, für die Dehnungen etwa 5 %.

Orientierungsabhängigkeit der Festigkeit und Dehnung, wie sie auf Grund einer durch Versuche* ermittelten mittleren Fließkurve für Aluminiumkristalle berechnet worden war**. Nach den bisher vorliegenden Unter-

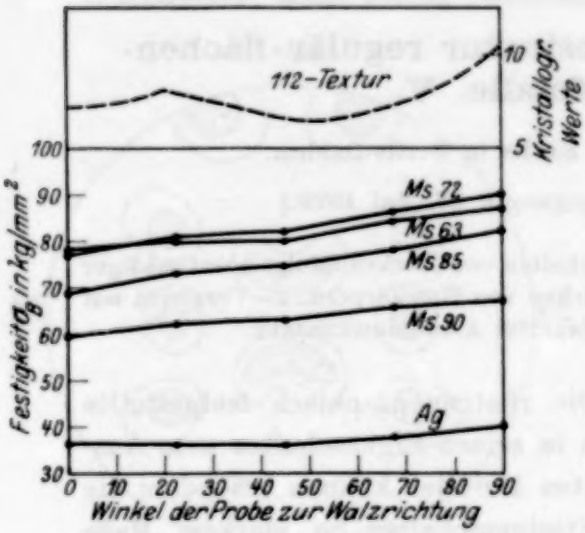


Fig. 1. Festigkeit von gewalztem Silber- und Messingblech in verschiedenen Richtungen und Vergleich mit der aus der Textur berechneten Anisotropie.

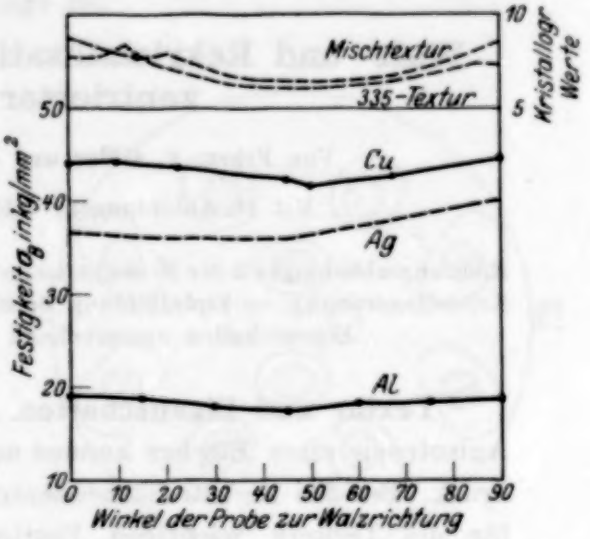


Fig. 2. Festigkeit von gewalztem Kupfer- und Aluminiumblech.

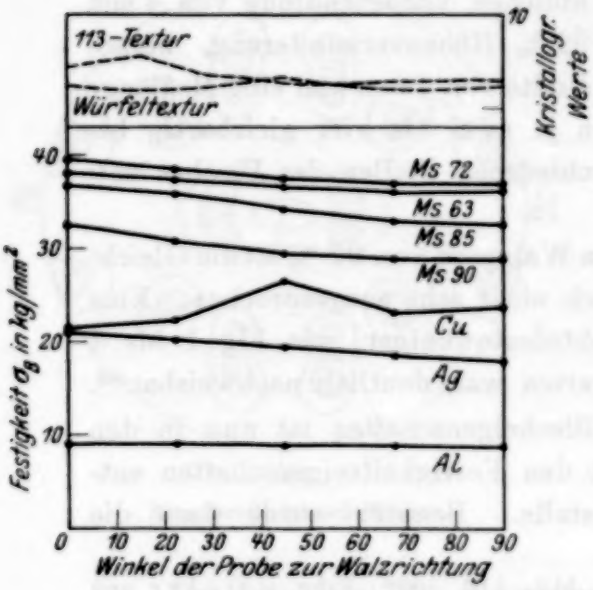


Fig 3. Festigkeit von geglühten Blechen verschiedener Metalle.

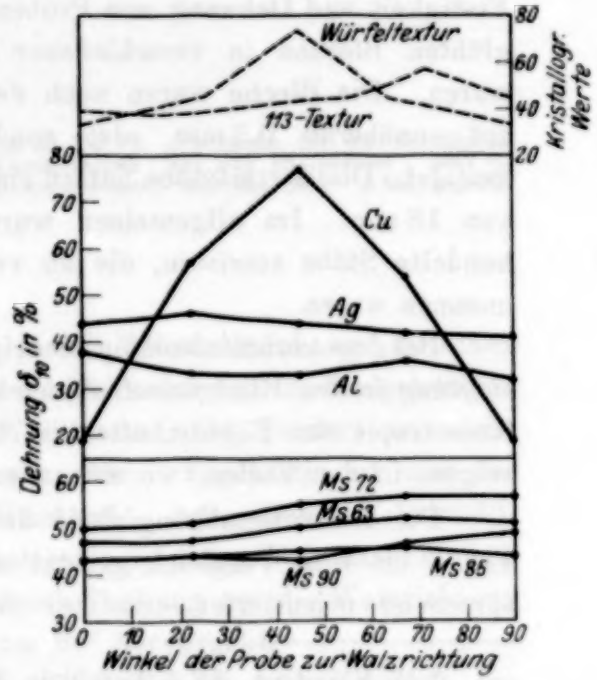


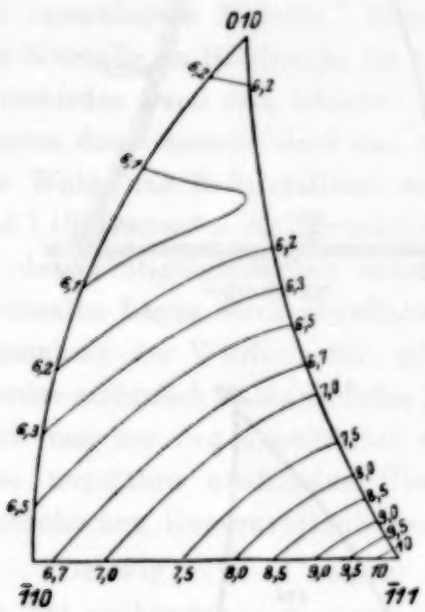
Fig. 4. Dehnung von geglühten Blechen verschiedener Metalle.

* R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116—139, 1927.

** Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. techn. Phys. **8**, 588—594, 1927.

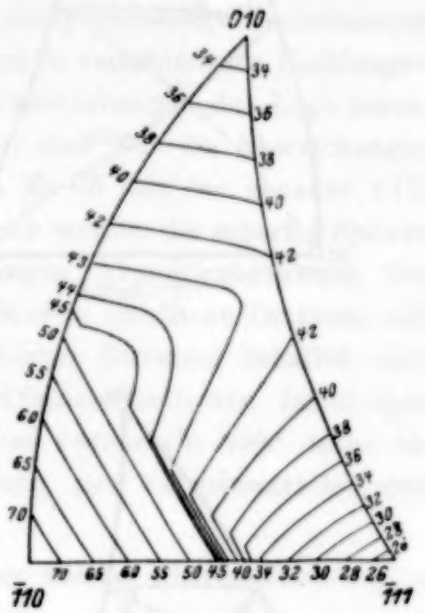
suchungen erscheint die Übertragung dieser Festigkeitskörper auf die anderen reinen Metalle* des gleichen Kristallsystems berechtigt, während sie für die meisten Mischkristalle, z. B. Messingkristalle**, wohl nur Näherungswerte ergeben dürfte.

Fig. 5 und 6 geben die früher berechnete Festigkeit und Dehnung von Aluminiumkristallen durch Schichtlinien in stereographischer Projektion wieder. In Fig. 7 bis 10 sind die Zonenkreise eingezeichnet, die der Lage der Blechebene bei den verschiedenen Texturen entsprechen würden, wenn das Blech aus einem einzigen oder mehreren der Textur



Festigkeit in kg/mm².

Fig. 5.



Dehnung in %.

Fig. 6.

Festigkeit und Dehnung von Aluminiumkristallen in Abhängigkeit von der Orientierung.

entsprechend gelegenen Kristallen bestehen würde. Wir bezeichnen kurz die Walztexturen mit 112-Textur ([112] || Walzrichtung, [11$\bar{1}$] || Querrichtung), 111-Textur ([111] || Walzrichtung, [1$\bar{1}$0] || Querrichtung) und 335-Textur ([335] ~ || Walzrichtung, [15$\bar{4}$] ~ || Querrichtung). Als Mischtextur ist die Überlagerung der 112-Textur und der 111-Textur im Verhältnis 1 : 1 eingeführt. Die Rekristallisationstexturen sind mit Würfeltextur ([100] || Walzrichtung, [010] || Querrichtung, [001] || Normal-

* C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 289—296, 1926; Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Phys. **55**, 581—620, 1929.

** M. Masima und G. Sachs, ZS. f. Phys. **50**, 161—196, 1928; Frhr. v. Göler und G. Sachs, ebenda **55**, 581—620, 1929.

richtung) und 113-Textur ([112] || Walzrichtung, [3$\bar{1}$1] || Normalrichtung) angegeben.

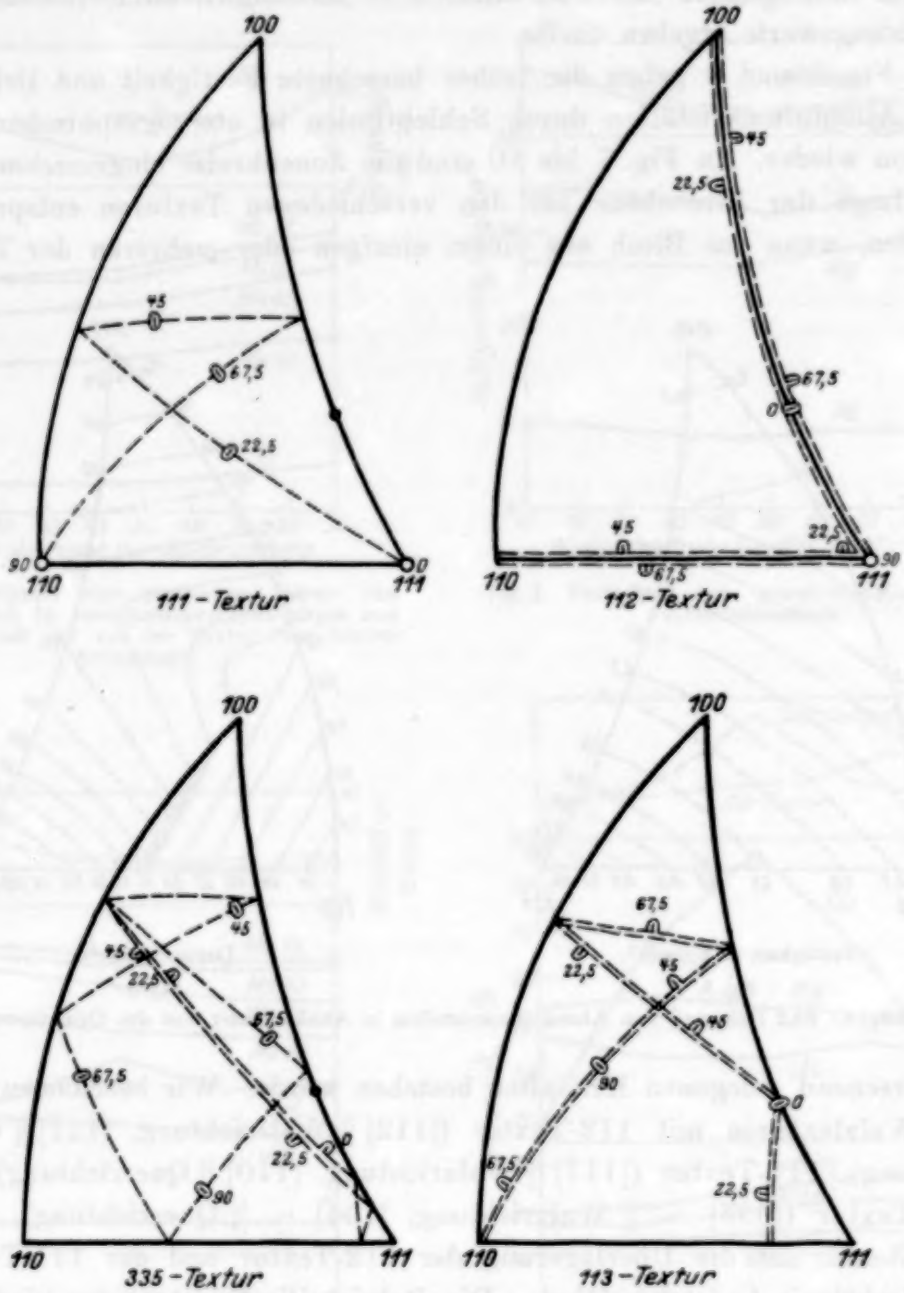


Fig. 7 bis 10. Lage der Blechebene im Poldreieck bei verschiedenen Texturen. (Die kleinen Zahlen geben den Winkel zur Walzrichtung an.)

Im allgemeinen sind für jeden Winkel zur Walzrichtung entsprechend der Symmetrie des Walzvorganges zwei Punkte auf dem Zonenkreis zu berücksichtigen. Die kristallographischen Kurven der Fig. 1 bis 4 sind

aus den Mittelwerten der Festigkeitseigenschaften beider Lagen konstruiert. Für die Mischtextur sind die Mittelwerte aus der 111- und 112-Textur gegeben. Übrigens ist die gute Übereinstimmung der theoretischen Festigkeitskurven für die Mischtextur und die 335-Textur als eine Bestätigung dafür anzusehen, daß beide Angaben für die Beschreibung der Aluminiumwalztextur brauchbar sind. Beim Vergleich der gemessenen Festigkeitseigenschaften der Bleche in Fig. 1 bis 4 mit den darübergezeichneten kristallographischen Kurven, die für entsprechend orientierte Aluminiumkristalle gelten, ist zu berücksichtigen, daß die Kurven nur Verhältniswerte geben können infolge der verschiedenen Höhe der Festigkeitseigenschaften für verschiedene Metalle. Ebenso wirkt die gegenseitige Beeinflussung der Kristalle im Haufwerk, die übrigens auch in verschiedenen Richtungen verschieden groß sein könnte Geringe Verschiebungen der Lage beeinflussen den Gesamtverlauf nur wenig, daher sind z. B. die Abweichungen der Walz- und Rekristallisationslage beim Ms 85 von der genauen 112- und 113-Textur* nicht berücksichtigt. Jedoch werden die scharfen Spitzen in den Festigkeitskurven schon bei geringen Abweichungen von den rationalen Lagen stark abgeflacht. Da außerdem sämtliche Texturen, mit Ausnahme der Würfeltextur, mit beträchtlicher Streuung behaftet sind, werden sicherlich keine scharfen Knicke und Spitzen auftreten. Im übrigen darf man aus den angeführten Gründen von vornherein nicht mehr als eine ungefähre qualitative Übereinstimmung des experimentellen und theoretischen Kurvenverlaufs erwarten.

Wie Fig. 1 bis 4 zeigen, ist nun eine solche Übereinstimmung in der Tat vorhanden.

Bei den gewalzten Blechen ordnen sich die Stoffe in der Richtungsabhängigkeit der Festigkeit entsprechend Fig. 1 und 2 durchaus nach den zwei Gruppen ein, die nach dem Röntgenbefund zu erwarten sind. Aluminium zeigt den gleichen Verlauf wie Kupfer, die verschiedenen Messinge und Silber dagegen eine ganz andere Richtungsabhängigkeit. Silber weicht in der Nähe der Walzrichtung von den Messingen ab, vielleicht im Sinne einer Annäherung an die Kurven von Aluminium und Kupfer. Es ist jedenfalls unverkennbar, daß die charakteristischen Unterschiede der Orientierungsabhängigkeit von Kupfer und Aluminium einerseits, von Silber und Messing anderseits durchaus dem Verlauf der theoretischen Kurven für die 335- bzw. die Mischtextur einerseits und die 112-Textur anderseits entsprechen.

* Vgl. Mitt. III und IV, ZS. f. Phys. **56**, 477, 495, 1929.

Bei den geglühten Blechen zeigt das Kupfer nach Fig. 3 und 4 sowohl in der Festigkeit als auch besonders in der Dehnung die nach seiner Würfeltextur zu erwartende sehr charakteristische Richtungsabhängigkeit*. Besonders interessant erscheint dabei noch die in Fig. 11 wiedergegebene Tatsache, daß die unter 45° gelegenen Proben beim Zerreißversuch viel stärker in der Dicke als in der Breite abnehmen**. Es entspricht dies dem Verhalten entsprechend orientierter einzelner Kristalle. Eine Legierung von Kupfer mit 2 % Zink zeigte ebenfalls, wenn auch in geringerem Maße, die dem Kupfer eigentümliche Richtungsabhängigkeit der Festigkeit und Dehnung**.

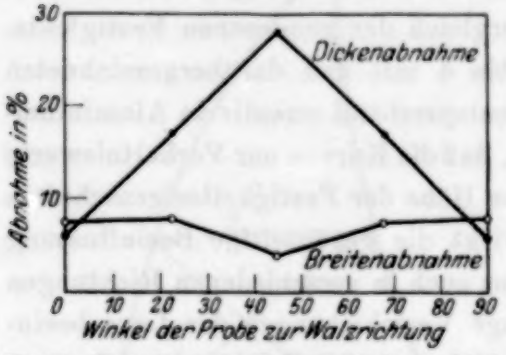


Fig. 11. Verteilung der Dehnung bei verschieden gelegenen Proben aus Kupferblech auf die Breite und Dicke.

Bei Messingen und Silber im geglühten Zustande verhalten sich die Festigkeit und Dehnung nach Fig. 3 und 4 ganz ähnlich, wie es aus der 113-Textur berechnet wird. Zu beachten ist dabei, daß die Dehnungswerte verschiedentlich — besonders bei Silber — stark streuen, so daß bei der nicht sehr beträchtlichen Orientierungsabhängigkeit eine Übereinstimmung nicht zu erwarten ist.

Geglühtes Aluminium zeigt schließlich nach Fig. 3 und 4 praktisch keine Richtungsabhängigkeit der Festigkeit und Dehnung. Dabei handelt es sich um ein Blech aus handelsüblichem Material***, in dem auch nach der Röntgenaufnahme die Kristalle praktisch ungeordnet gelagert sind.

In der Praxis macht sich die Anisotropie eines Bleches beim Ziehen eines Hohlkörpers in unebenen Rändern und einer herabgesetzten Tiefziehfähigkeit bemerkbar****. Fig. 12 und 13 zeigen dies an einigen Körpern aus Aluminium. Während die eine Blechsorte stets diese Zipfelbildung aufwies, ergab die andere Blechsorte glatte Ränder. Röntgenaufnahmen aus dem Boden der Hohlkörper in Fig. 14 und 15 zeigen beim Hohlkörper mit unebenem Rande eine allerdings wenig ausgeprägte Gleichrichtung, beim

---

* Vgl. auch W. Köster, a. a. O.

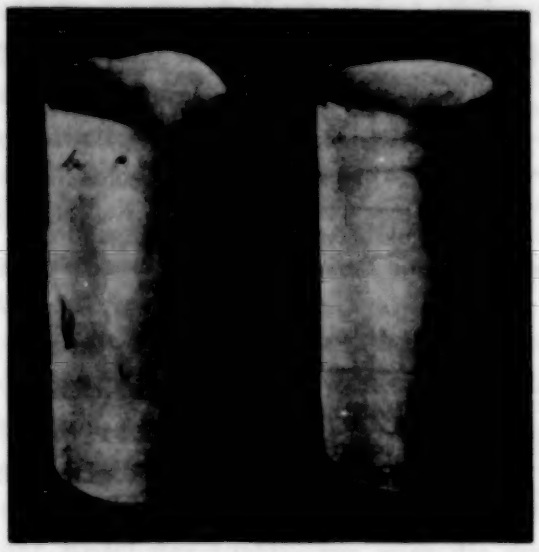
** O. Bauer, Frhr. v. Göler und G. Sachs, a. a. O.

*** Vgl. Mitt. IV., ZS. f. Phys. **56**, 495, 1929.

**** Vgl. Mitt. II., ebenda **41**, 903 ff., 1927; K. Kaiser, ZS. f. Metallkde. **19**, 435—437, 1927; W. Aumann, Maschinenbau **7**, 105—110, 1928.

0,17 % Si
0,40 % Fe

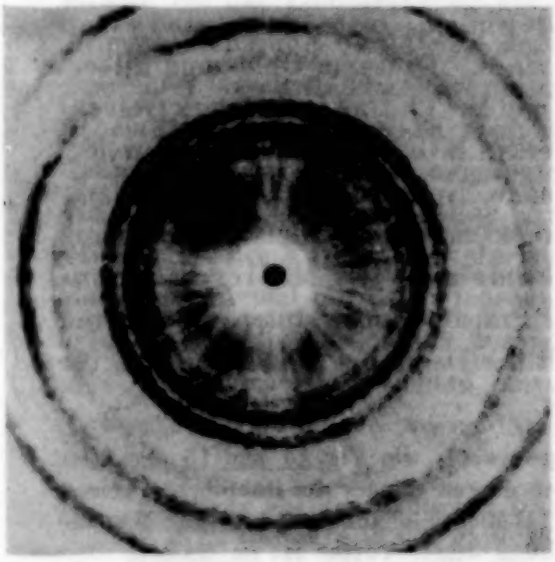
0,37 % Si
0,44 % Fe



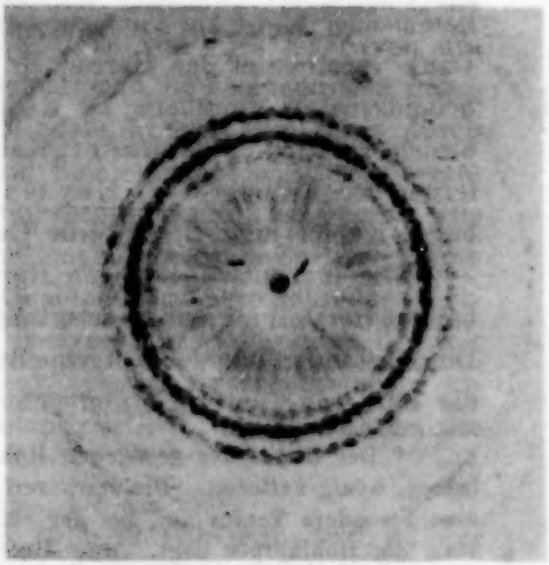
0,17 % Si
0,40 % Fe

0,31 % Si
0,44 % Fe

Fig. 12 und 13. „Zipfelbildung" bei gezogenen Hohlkörpern aus Aluminium.



Anisotropes Blech.



Quasiisotropes Blech.

Fig. 14 und 15. Röntgenaufnahmen aus den Böden der Hohlkörper in Fig. 12.

anderen Blech ein sehr gleichmäßiges ungeordnetes Gefüge*. Obwohl der Orientierungseffekt in Fig. 14 zu schwach ist, um genauer verfolgt zu werden, macht er sich doch beim Ziehen von Hohlkörpern in der Zipfelbildung deutlich bemerkbar. Als Ursache des Unterschiedes im Verhalten beider Blechsorten, die in ganz gleichartiger Weise vorbehandelt waren, wurde nach den Ergebnissen unserer IV. Mitteilung** von vornherein ein höherer Reinheitsgrad des Bleches mit Zipfelbildung erwartet. In der Tat ergab die Analyse für dieses Blech 0,17 % Si, 0,40 % Fe, für das andere dagegen 0,37 % Si und 0,44 % Fe, bzw. 0,31 % Si und 0,44 % Fe.

Im Hinblick auf die technische Bedeutung einer bevorzugten Kristallanordnung in geglühten Blechen sei noch darauf hingewiesen, daß eine einmal vorhandene Textur durch Verformung nicht leicht zum Verschwinden gebracht werden kann. Fig. 16 zeigt dies z. B. für ein Kupferblech mit Würfeltextur, das nachträglich um 5 % herabgewalzt wurde. Die ursprüngliche Anisotropie des Bleches (Fig. 3 und 4) hat durch das Walzen eine Drehung und Verringerung erfahren.

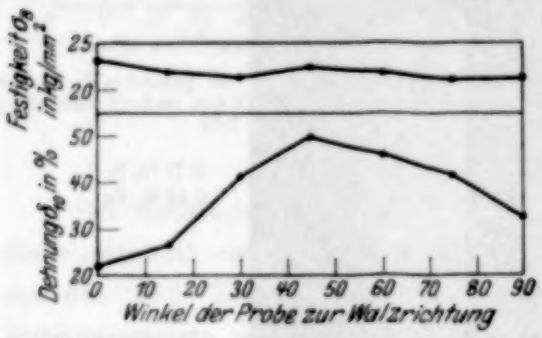


Fig. 16. Festigkeit und Dehnung in verschiedenen Richtungen von Kupferblech, das um 5 % herabgewalzt war.

Für unsere Untersuchungen über Walz- und Rekristallisationstexturen ist uns von verschiedenen Seiten das benötigte Material in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt worden. Insbesondere sind wir zu Dank verpflichtet den Herren Dr. Nowack, Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Pforzheim, Dr. Röhrig und Dr. Thomas, Erftwerk Grevenbroich, Obering. W. Wunder, Kabelwerk A.E.G., Berlin-Oberschöneweide, ferner den Firmen W. C. Heraeus Hanau, Norddeutsche Affinerie Hamburg, Kupfer- und Drahtwerke Osnabrück und Mond-Nickel-Co. London.

Die Institutsangehörigen Herr Böhme und Herr Möller haben uns bei der Herstellung und Bearbeitung der Präparate unterstützt. Besonderen Dank schulden wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften für die Förderung unserer Untersuchungen.

* Der Boden der gezogenen Hohlkörper wird, wie Fig. 14 und 15 erkennen lassen, wenig verformt. Die stark verformten oberen Ränder der Hohlkörper weisen eine besondere Textur auf, bei der eine [111]-Richtung annähernd in der Mantellinie der Hohlkörper liegt. Eine Untersuchung dieser Textur ist im Gange.

** ZS. f. Phys. **36**, 495, 1929.

Intensitätsmessungen an Multipletts von Quecksilber und Neon bei Anregung der Linien durch Elektronenstoß*.

Von **Werner Ende** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Mai 1929.)

Mit den im Prinzip nach dem Vorbild von Hertz gebauten Anregungsröhren wurden zwei Tripletts des Quecksilbers und die Gruppe der roten und gelben Neonlinien untersucht. Die photographisch-photometrische Methode wurde der von Dorgelo angewandten nachgebildet. Das Intensitätsverhältnis des Hg-Tripletts $2\,^3P - 2\,^3S_1$ ergab sich zu 60 : 100 : 49 und war in dem untersuchten Gebiete von 12 bis 40 Volt unabhängig von der Elektronengeschwindigkeit. Ebenso trat bei Änderung der Stromstärke von 0,1 bis 23 mA und bei Verstärkung des Anregungslichtes durch Spiegelung keine Intensitätsänderung ein. Die bei den Neonlinien gefundenen Intensitätsverhältnisse zeigen starke Abweichungen von den von Dorgelo in der Säule gefundenen Werten. Eine theoretische Deutung der bei Elektronenstoß gefundenen Intensitätsverhältnisse ist noch nicht möglich. Einfache Gesetzmäßigkeiten scheinen nicht vorzuliegen.

Einleitung. Über die Intensitätsverhältnisse in den Multipletts der Serienspektren liegen bereits eine ganze Reihe von Arbeiten vor. Vor allem sind hier die aus dem Utrechter Institut stammenden Untersuchungen zu nennen, welche zur Aufstellung der Ornstein-Burger-Dorgeloschen Intensitätsregeln** geführt haben. Bei diesen Untersuchungen ist in der Regel der Lichtbogen oder die positive Säule eines Geisslerrohrs als Lichtquelle benutzt worden. In beiden Fällen handelt es sich bei der Lichtanregung um verwickelte Vorgänge, bei welchen die primäre Anregung der Atome durch die Stöße von Elektronen von unbekannter Geschwindigkeitsverteilung erfolgt und die Lichtemission wahrscheinlich in hohem Maße auch durch Stöße zweiter Art sowie durch Zusammenstöße zwischen angeregten und nichtangeregten Atomen beeinflußt wird. Während diese Anregungsbedingungen, bei denen die Häufigkeit des Vorkommens der verschiedenen angeregten Zustände durch das Wechselspiel der verschiedenen zu Quantenübergängen führenden Vorgänge bedingt ist, sich als besonders geeignet zur Auffindung der mit den statistischen Gewichten zusammenhängenden Intensitätsregeln erwiesen haben, sind sie wegen ihrer Kompliziertheit für das Studium des

---

* Auszug aus der Hallischen Dissertation, Februar 1928.

** H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **13**, 206, 1923; **22**, 170, 1924.; H. C. Burger und H. B. Dorgelo, ebenda **23**, 258, 1924; L. S. Ornstein und H. C. Burger, ebenda **24**, 41, 1924; **28**, 135, 1924; **29**, 241, 1924; **31**, 355, 1925.

eigentlichen Anregungsvorgangs weniger geeignet. Hierfür ist es vielmehr nötig, daß die Anregung sämtlicher an der Lichtemission beteiligter Atome auf gleichartige und genau bekannte Weise vor sich geht. Neben der Anregung durch Fluoreszenz, wie sie von Wood* zu quantitativen Messungen im Quecksilberspektrum benutzt worden ist, kommt hierfür in erster Linie diejenige durch Stöße von Elektronen bekannter, einheitlicher Geschwindigkeit in Frage. Derartige Beobachtungen liegen bereits vor von Dorgelo und de Groot**, die beim Neonspektrum bei Anregung durch Elektronenstöße eine von der an der positiven Säule gefundenen stark abweichende Intensitätsverteilung gefunden haben, und von Eskeland***, welcher aus seinen Versuchen am Quecksilbertriplett auf eine Veränderlichkeit der Intensitätsverteilung in diesem Triplett mit veränderlichem Druck schließt.

Gegenstand der im folgenden beschriebenen Versuche war die quantitative Untersuchung der Intensitätsverhältnisse in den Quecksilbertripletts 5461, 4358, 4047 Å und 3663, 3655, 3650 Å sowie in der Gruppe der roten und gelben Neonlinien. Zu erwarten ist, daß bei Multipletts, welche Übergängen von einem gemeinsamen Anfangszustand nach verschiedenen Endzuständen entsprechen, das Intensitätsverhältnis unabhängig von der Art der Anregung nur durch die Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmt ist. Bei Multipletts dagegen, welche bei Übergängen von verschiedenen Anfangszuständen nach einem gemeinsamen Endzustand emittiert werden, ist zu erwarten, daß die relative Häufigkeit der verschiedenen Anfangszustände und damit auch das Intensitätsverhältnis von den Anregungsbedingungen, im vorliegenden Falle also von der Elektronengeschwindigkeit, abhängig sein wird. Diese Erwartungen werden durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigt. In bezug auf die Werte der Intensitätsverhältnisse ergeben sich starke Abweichungen von den Summen- und Intensitätsregeln.

Apparatur.

Die zu diesen Untersuchungen benutzte Form der Anregungsröhren war im Prinzip der von Hertz**** für Messung der Anregungsspannungen verwandten nachgebildet.

Als Elektronenquelle diente eine Äquipotentialoxydkathode (Fig. 1) in Gestalt eines Nickelblättchens K von 0,2 mm Dicke und 2×2 mm²

* R. W. Wood, Phil. Mag. **4**, 466, 1927.
** H. B. Dorgelo und W. de Groot, ZS. f. Phys. **36**, 897, 1926.
*** S. Eskeland, Phys. ZS. **28**, 89, 1927.
**** G. Hertz, ZS. f. Phys. **22**, 18, 1924.

Fläche. Dieses war auf einen Wolframdraht W von 0,12 mm Durchmesser aufgeschweißt, der wiederum durch Schweißen auf den 1 mm starken Nickelzuführungsdrähten Z so befestigt wurde, daß die Länge des Wolframdrahtes zwischen Zuführungsdraht und Kathodenblättchen beiderseits etwa 0,5 mm betrug.

Die in diesen Drahtstücken elektrisch erzeugte Wärme wurde so fast ganz dem Nickelblättchen zugeführt, das auf diese Weise bis zur hellen Rotglut gebracht werden konnte und eine Fläche gleicher Temperatur darstellte. Längs der Fläche findet fast kein Potentialabfall statt, so daß sie als eine Äquipotentialfläche gelten kann. An dem Nickelblättchen wurde seitlich ein 0,1 mm starker Wolframdraht P angeschweißt, welcher dazu diente, die Äquipotentialkathode auf ein wohldefiniertes Potential zu bringen. Auf der Kathodenoberfläche wurde ein Tropfen Bariumacidlösung eingetrocknet. Die Kathode emittierte dann nach dem Ausglühen im Hochvakuum schon bei dunkler Rotglut.

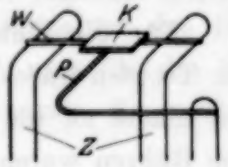


Fig. 1.
Äquipotentialkathoden.

Weniger als 0,5 mm von der Kathode entfernt befand sich ein Nickelnetz N mit 36 Löchern pro mm² (Fig. 2.). Zwischen Kathode und Netz

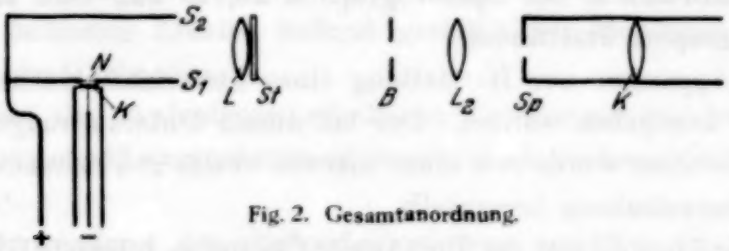


Fig. 2. Gesamtanordnung.

wurden die Elektroden beschleunigt und gelangten dann in einen feldfreien Stoßraum. Der Abstand zwischen Kathode K und Netz ist so klein gewählt, daß Elektronenstöße auf Atome bei den angewandten Drucken praktisch nur in dem feldfreien Stoßraum stattfanden. Dieser wurde durch zwei im Abstand von 10 mm miteinander verbundene Nickelscheiben S_1 S_2 von 0,2 mm Dicke und 40 mm Durchmesser begrenzt.

Die gesamte Anordnung wurde durch Klemmschrauben aus Nickel auf den Zuführungsdrähten eines Glühlampensockels mit vier Durchführungen montiert und gestattete so ein schnelles Auswechseln der Oxydkathode, deren Brenndauer etwa 100 Stunden betrug. Der Glühlampensockel mitsamt dem ganzen Aufbau wurde in ein 6 cm weites Glasrohr eingeschmolzen, das oben zu einer Kugel von etwa 10 cm Durchmesser aufgeblasen war und einen Pumpstutzen mit Abschmelzstelle be-

saß. Das Rohr wurde jedesmal nach Auswechseln der Oxydkathode im elektrischen Ofen unter dauerndem Pumpen ungefähr 4 Stunden lang bis auf 430° C erhitzt. Die benutzte Pumpe war eine dreistufige Quecksilberdampfstrahlpumpe. Nach dem Ausheizen des Rohres wurde die Oxydkathode etwa eine Stunde lang stark geglüht, um sie vollständig zu entgasen.

Durch eine in der Hochvakuumapparatur befindliche Gasfalle wurden mittels flüssiger Luft Hahnfett- und ähnliche Dämpfe beseitigt.

Für die Untersuchungen des Hg-Spektrums wurde in die Röhren ein Tropfen Quecksilber hineindestilliert. Die Füllung mit Neon erfolgte aus einem an die Vakuumapparatur angeschmolzenen Neonvorratsgefäß. Die Röhren waren dann gebrauchsfertig, wurden abgeschmolzen und auf einer optischen Bank montiert.

Das von den im feldfreien Raum angeregten Atomen ausgehende Licht wurde durch eine Linse L_1 etwa dreimal vergrößert auf eine Lochblende B von 1 mm Durchmesser abgebildet. Direkt hinter der Linse L_1 befindet sich ein Stufenabschwächer St, der das durch L_1 gegangene Licht in bekanntem Maße schwächt. Eine zweite Linse L_2 bildet zugleich den Stufenabschwächer auf den Spektrographenspalt Sp und die Blende B auf die Kollimatorlinse K des Spektrographen ab, so daß kein Lichtverlust im Spektrographen stattfindet.

Eine Apparatur zur Herstellung eines Stufenabschwächers ist von Dorgelo * angegeben worden. Der bei diesen Untersuchungen benutzte Stufenabschwächer wurde mit einer hiervon etwas abweichenden Methode durch Platinzustäubung hergestellt.

Für die Linse L_2 mit der Brennweite f bestehen folgende Gleichungen:

$$\text{I.} \quad {}^1/a + {}^1/b = {}^1/f,$$
$$\text{II.} \quad {}^1/a' + {}^1/b' = {}^1/f,$$

wenn

a die Entfernung zwischen L_2 und B,
b die Entfernung zwischen L_2 und K,
a' die Entfernung zwischen L_2 und St,
b' die Entfernung zwischen L_2 und Sp

bedeutet. Ist y die Entfernung zwischen Sp und K und x die Entfernung zwischen B und St, so folgt

$$a' = a + x, \quad b' = b - y.$$

---

* H. B. Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 756, 1925.

Mit der Festlegung von x und y ergeben sich alle Entfernungen aus Gleichung I und II, z. B.:

$$b = \frac{2f + y}{2} + \sqrt{\frac{4fy + xy^2}{4x}};$$

Die Größe der Brennweite unterliegt einer Bedingung. Sie muß so beschaffen sein, daß das Bild des Stufenabschwächers auf dem Spalt nicht so groß wird, daß es die Spaltlänge überragt.

Zu den vorliegenden Messungen wurde für die Aufnahme des Hg-Spektrums ein Quarzspektrograph der Firma Leiss* und für die des Ne-Spektrums ein Glasspektrograph der Firma Leiss benutzt. Es ergaben sich für die optische Anordnung die Werte (in cm):

	x	y	f	a	b'
Quarzspektrograph . .	30	56	8,5	9,7	11
Glasspektrograph . . .	30	16,5	8,5	12,4	10,6

Messungen.

Infolge der geringen Intensität der Lichtquelle und der starken Schwächung durch die optische Anordnung war die Intensität des auf den Spalt fallenden Lichtes äußerst gering. Die Belichtungszeiten betrugen 10 bis 40 Stunden.

Die bei den Aufnahmen erhaltenen Spektrogramme wurden nach der von Dorgelo** angegebenen photographisch-photometrischen Methode ausgewertet.

Die Anwendung des Stufenabschwächers gestattet die Aufstellung der Schwärzungskurven der photographischen Platte für jede Spektrallinie. Zur Feststellung der Empfindlichkeit der Platte in Abhängigkeit von der Wellenlänge wurden Vergleichsspektra von Lichtquellen bekannter Energieverteilung aufgenommen. Hierzu wurde die Hefnerkerze*** und eine geeichte Wolfram-Bandlampe benutzt.

Zur Messung der Schwärzungen der photographischen Platte wurde ein im folgenden beschriebenes einfaches Mikrophotometer (Fig. 3) gebaut, welches dem von H. Behnken**** angegebenen ähnelt.

---

* Die Mittel zur Anschaffung des Spektrographen sind Herrn Prof. G. Hertz von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden.

** H. B. Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 756, 1925.

*** S. Valentiner und M. Rössiger, Ann. d. Phys. **76**, 785, 1925.

**** H. Behnken, ZS. f. Instr. **47**, 280, 1927.

Das Licht einer auf konstanter Temperatur brennenden 10 Volt-Lampe wird durch einen Kondensator K (Zeiss C I) konvergent gemacht. Gerade hinter diesem befindet sich ein Kreuztisch T, an dem sich Klemmen zum Halten des zu photometrierenden Objektes befinden. Dieses wird durch die Projektionslinse S etwa 10 mal vergrößert auf die Vorderseite eines Metallkastens M projiziert, in der sich ein feiner Spalt befindet.

Im Innern des Kastens ist hinter dem Spalt eine argongefüllte Kaliumzelle angebracht. Mittels der Mikrometerschrauben des Kreuztisches kann jede Stelle der zu photometrierenden Platte auf dem Spalt abgebildet werden. Diese ganze optische Einrichtung ist auf einer Zeissschiene montiert und gestattet ein schnelles und einwandfreies Einstellen.

Die in der Photozelle ausgelösten Ladungen werden mit einem von Dr. Hansen, Jena, konstruierten Einfadenelektrometer gemessen. Der Elektrometerfaden ist über einen Widerstand von 10^9 Ohm geerdet.

Ein auf folgende Weise hergestellter hochohmiger Widerstand bewährte sich am besten: In einem Glasrohr wurden eine kleine Wolfram-

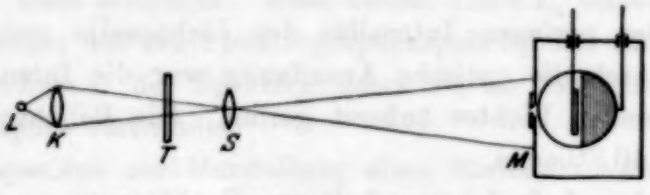


Fig. 3. Mikrophotometer.

drahtspirale und ein Stück Einschmelzdraht gegenüber eingeschmolzen. Der Wolframdraht wurde im Vakuum zum Glühen gebracht, so daß eine kleine Menge Wolfram verdampfte und sich auf der Wand niederschlug. Diese auf der Wand zwischen den Drähten niedergeschlagene, kaum sichtbare Wolframschicht bildet den hochohmigen Widerstand.

Notwendig war, die Leitung auf der äußeren Oberfläche des Glases zu vermeiden. Das gelang auf folgende Weise: Das mit Abschmelzstelle versehene Gefäß wurde an der Pumpe bei 430° C im elektrischen Ofen mehrere Stunden ausgeheizt. Dann wurde der Ofen plötzlich entfernt. Unter das heiße Glasgefäß wurde ein bereit gehaltenes Blechgefäß mit heißem flüssigen Paraffin gesetzt, so daß nur die Drahtenden und die Abschmelzstelle hervorragten. Hierdurch wurde die Wasserhaut auf der Gasoberfläche vermieden. Nach dem Erhärten des Paraffins wurde das Gefäß abgeschmolzen. Die auf diese Weise hergestellten hochohmigen Widerstände waren schwankungsfrei und zeigten gute Konstanz. Ein derartiger

im Mikrophotometer seit einem halben Jahr stets im Betrieb befindlicher Widerstand hat noch keine Veränderung gezeigt.

Die Fehlergrenze der mit diesem Mikrophotometer ausgeführten Messungen betrug etwa $\pm 5\,\%$.

Kontrollmessungen (besonders für das Neonspektum) wurden mit dem registrierenden Photometer des Jenaer Instituts ausgeführt. Herrn Geheimrat Prof. Dr. Wien, der das Photometer freundlichst zur Verfügung stellte, sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

Aus den photometrisch und graphisch gewonnenen Werten der relativen Schwärzungen und aus den unter Berücksichtigung der Dispersion des Spektrographen gewonnenen Energiewerten der Vergleichslichtquellen ergeben sich die Intensitätsverhältnisse folgendermaßen:

Bezeichnen E_1 und E_2 die Energiewerte der Vergleichslichtquellen für die Wellenlängen λ_1 und λ_2 und S_1 und S_2 die hierdurch hervorgerufenen Schwärzungen, ferner J_1 und J_2 die Intensitäten der Linien λ_1 und λ_2 des zu untersuchenden Spektrums, Z_1 und Z_2 die durch sie hervorgerufenen Schwärzungen, dann ist

$$J_1 : E_1 = Z_1 : S_1 \text{ und } J_2 : E_2 = Z_2 : S_2,$$

also folgt als Intensitätsverhältnis

$$J_1 : J_2 = \frac{Z_1 \cdot S_2 \cdot E_1}{Z_2 \cdot S_1 \cdot E_2}.$$

Ergebnisse.

1. Quecksilbertripletts. Zur Aufnahme des Quecksilbertripletts

$$2\,^3P_2 - 2\,^3S_1 \qquad \lambda = 5461\ \text{Å}$$
$$2\,^3P_1 - 2\,^3S_1 \qquad \lambda = 4358\ \text{Å}$$
$$2\,^3P_0 - 2\,^3S_1 \qquad \lambda = 4047\ \text{Å}$$

wurde die Perorto-Platte von Perutz benutzt. Es ergab sich das Intensitätsverhältnis:

5461		4358		4047
60	:	100	:	49

oder angenähert 3 : 5 : 2.

Wie aus dem Termschema des Queksilbers hervorgeht, haben wir es hierbei mit Übergängen von einem Anfangsniveau nach drei verschiedenen Endniveaus zu tun. Der Vorgang der Anregung geht also so vor sich, daß das Leuchtelektron, wenn einmal die Elektronengeschwindigkeit den Anregungswert für das betreffende Niveau erreicht hat, unabhängig von der

Energie der stoßenden Elektronen auf dieses Anfangsniveau gehoben wird. Die dann folgende Rückkehr in den Grundzustand sollte also auch völlig unabhängig von der Vorgeschichte der Anregung sein.

Um dies zu prüfen, wurde das Intensitätsverhältnis dieses Tripletts bei verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten bestimmt. Die Messungen wurden im Gebiet oberhalb der Ionisierungsspannung bis zu 40 Volt durchgeführt. Es ergab sich, wie die Tabelle zeigt, die Unabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von der Elektronengeschwindigkeit.

Volt	Intensitätsverhältnis	Volt	Intensitätsverhältnis
12	59 : 100 : 49	24	57 : 100 : 49
13	58 : 100 : 47	28	60 : 100 : 54
14	63 : 100 : 54	32	63 : 100 : 51
16	56 : 100 : 47	36	62 : 100 : 45
18	58 : 100 : 50	40	56 : 100 : 50
20	63 : 100 : 45		

Nach der Theorie von Ornstein und Burger* müßte das Intensitätsverhältnis des Tripletts für Anregung, bei der Strahlungsgleichgewicht herrscht, den Wert

$$g_1 \nu_1 : g_2 \nu_2 : g_3 \nu_3$$

besitzen. Das theoretische Intensitätsverhältnis ist dann für die hier in Frage kommenden Werte von $g = 2j + 1$ (5 : 3 : 1):

$$100 : 75 : 27 \text{ oder } 4 : 3 : 1.$$

Die Abweichung der bei Elektronenstoß gefundenen Intensitäten von diesen theoretischen besteht vor allem darin, daß die mittlere Linie gegenüber den beiden äußeren zu stark ist. Es liegt nahe, diese Abweichung auf einen experimentellen Fehler, nämlich auf Absorption durch die metastabilen Atome zurückzuführen, wodurch gerade die beiden äußeren Linien geschwächt werden müßten. Um diese etwaige Einwirkung durch Selbstabsorption in den metastabilen Atomen zu untersuchen, wurden bei 20 Volt Elektronengeschwindigkeit Aufnahmen mit verschiedenen Stromstärken gemacht. Da anzunehmen ist, daß die Zahl der metastabilen Atome bei der benutzten Anordnung proportional der Stromstärke zunimmt, so müßte sich das Intensitätsverhältnis bei einer derartigen Vermehrung der Atome in metastabilen Zuständen erheblich ändern. Es ergab sich, wie

* L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **24**, 41, 1924.

die folgende Tabelle zeigt, bei allen untersuchten Werten der Stromstärke keine Änderung der Intensitätsverhältnisse.

Stromstärke in mA	Intensitätsverhältnis
0,1	60 : 100 : 49
0,5	59 : 100 : 50
1	60 : 100 : 50
3	62 : 100 : 54
7	59 : 100 : 47
12	58 : 100 : 49
23	59 : 100 : 46

Da somit die durch die Vergrößerung der Stromstärke hervorgerufene Vermehrung der Zahl der Atome in metastabilen Zuständen keine außerhalb der Fehlergrenzen liegende Änderung der Intensitätsverhältnisse bewirkt, so können auch die meist bei geringerer Stromstärke gewonnenen Meßergebnisse nicht durch die Absorption durch metastabile Atome gefälscht sein.

Diese Folgerung wurde auch durch einen weiteren Versuch bestätigt, der folgendermaßen ausgeführt wurde: Da der Einfluß der Absorption in den metastabilen Atomen erheblich von der Dicke der leuchtenden Schicht abhängen muß, wurde ein Hohlspiegel so aufgestellt, daß der die Lichtemission anregende Elektronenstrahl sich im Krümmungsmittelpunkt des Spiegels befand, also in sich selbst abgebildet wurde. Hierbei erhöhte sich die Intensität sämtlicher Linien um ungefähr 70 %. Dieser Wert entspricht ungefähr dem, was infolge der Verluste bei dem mehrfachen Durchgang durch die Glaswand und bei der Reflexion am Hohlspiegel zu erwarten ist. Das Intensitätsverhältnis blieb aber innerhalb der Fehlergrenzen unverändert, wie aus den folgenden bei der beschleunigenden Spannung von 30 bzw. 40 Volt gewonnenen Resultaten ersichtlich ist:

30 Volt: 61 : 100 : 49,
40 Volt: 63 : 100 : 49.

Hieraus geht wiederum hervor, daß das Intensitätsverhältnis nicht durch Absorption in den metastabilen Atomen beeinflußt ist.

Das an zweiter Stelle untersuchte ultraviolette Triplett

$$2\,^3P_2 - 3\,^3D_1 \quad \lambda = 3663 \text{ Å}$$
$$2\,^3P_2 - 3\,^3D_2 \quad \lambda = 3655 \text{ Å}$$
$$2\,^3P_2 - 3\,^3D_3 \quad \lambda = 3650 \text{ Å}$$

gehört zu einem aus 6 Linien bestehenden Multiplett, das den Übergängen von den ^3D-Zuständen zu den ^3P-Zuständen entspricht. Die drei unter-

suchten Linien korrespondieren mit Übergängen von den ^3D-Niveaus zu einem Endniveau $^3P_2$. Es ergab sich das Intensitätsverhältnis

3663		3655		4047
53	:	51	:	100

Auch für dieses Triplett wurde die Unabhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit festgestellt. Bei der Betrachtung dieses Ergebnisses müssen wir berücksichtigen, daß wir mit der Linie 3663 Å zugleich die Linie $2\,^3P_2 - 3\,^1D_2$ $\lambda = 3663{,}28$ Å gemessen haben, da beide von dem benutzten Spektrographen nicht getrennt wurden. Wood* fand für das Triplett das Verhältnis 12:60:120 und für 3663,28 den Wert 50, so daß dem von uns gefundenen bei Wood das Verhältnis 62:60:120 entspricht. Beide Werte zeigen gute Übereinstimmung.

2. Die Gruppe der roten und gelben Neonlinien. Das rote Spektrum des Neons wurde auf den panchromatischen Platten Ilford „Spezial-Rapid" bei 25 Volt Elektronengeschwindigkeit aufgenommen. Der Neondruck im Anregungsrohr betrug 0,8 mm. Es wurde mit einem Ne-He-Gemisch und auch mit reinem Ne gearbeitet. Der Glühlampenfabrik Philips in Eindhoven (Holland) und der Linde-Gesellschaft, die das reine Neon bzw. das Neon-Helium Herrn Prof. Dr. G. Hertz zur Verfügung stellten, sage ich meinen besten Dank.

In der folgenden Tabelle sind die relativen Intensitäten der in reinem Neon (J_{Ne}) und im Ne-He-Gemisch ($J_{Ne\text{-}He}$) aufgenommenen Ne-Linien verzeichnet, wobei die Intensität der Linie $\lambda = 6402$ gleich 100 gesetzt ist.

λ	J_{Ne}	$J_{Ne\text{-}He}$	$J_{Dorgelo}$	λ	J_{Ne}	$J_{Ne\text{-}He}$	$J_{Dorgelo}$
7173	—	—	5	7439	—	—	1
7024	—	—	2	7245	—	—	20
6652	0	0	0	7032	22	—	20
6533	9	8,8	15	5401	6,9	6,5	1
6383	36	37,8	32,5	6164	12,7	15,4	10,5
6217	9,6	7,9	10	6030	6,4	5,8	4
6507	52	57,5	39,5	5882	12,5	13,4	9
6334	37,8	34,1	34	6305	9,6	9,7	10
6074	32,6	28,5	15	6143	57	66	34
5852	—	184	14	6266	33,4	29,3	16
6599	17,5	19,5	17	6128	0	0	0
6929	21	—	26	5979	5,7	5,7	3
6717	15	13	19,5	6096	42	41,6	20
6678	26,2	28,6	31,5	5945	31	25,8	13,5
8082	—	—	—	6402	100	100	100

* R. W. Wood, Phil. Mag. **22**, 466, 1927.

Die Intensitätsverteilung in beiden Spektren (Ne und Ne-He) stimmt innerhalb der Fehlergrenzen überein. Daraus können wir schließen, daß die bei der benutzten Elektronengeschwindigkeit und Stromdichte vorhandene Zahl metastabiler Heliumatome nicht ausreicht, um durch Stöße zweiter Art merkliche Änderungen der Intensitätsverhältnisse hervorzurufen.

Die Werte J_{Dorgelo} sind die von Dorgelo* in der Neonsäule gefundenen Intensitäten.

Er stellt an seinen Werten eine Bestätigung der Summenregeln fest, betont aber auch, daß die Übereinstimmung als ein Zufall aufzufassen ist.

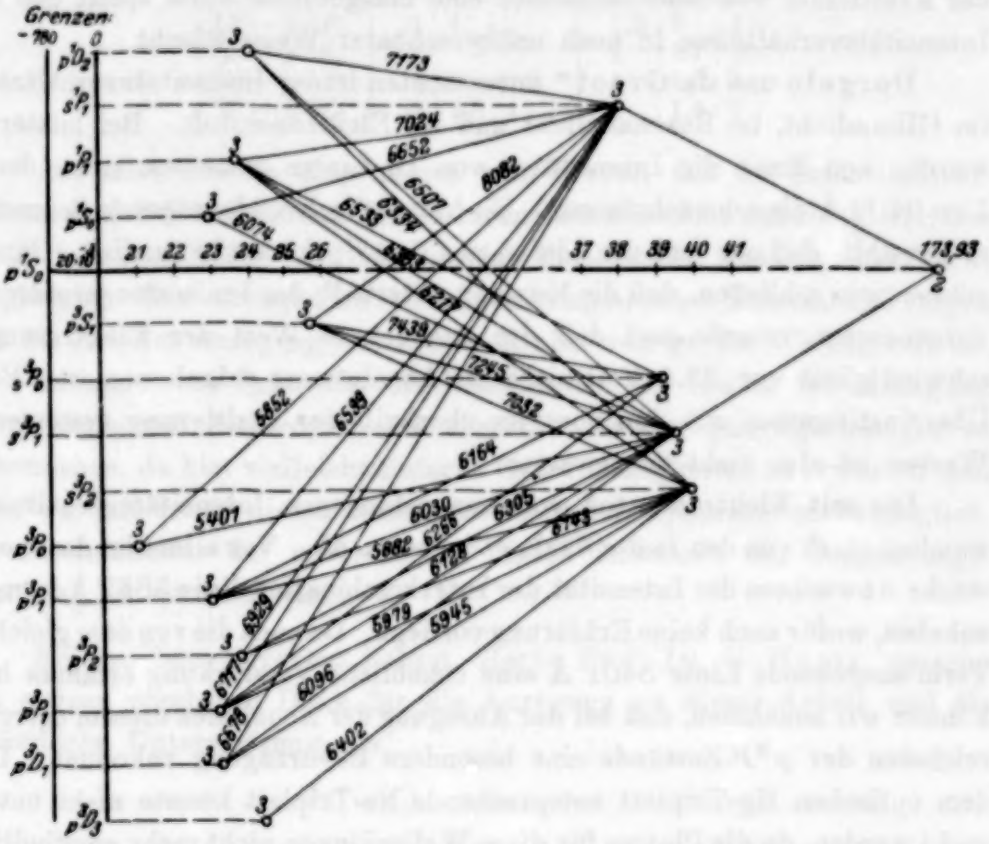


Fig. 4. Termschema des Neon (in der von Hund** gewählten Zuordnung).

Er fand für die Verhältnisse der Summen der Intensitäten aller zu einem Endniveau gehenden Linien die Werte 1 : 3 : 5. Da man aber nach Hund die alten p- und s-Terme als Triplett- und Singulett-Terme deuten kann, ist eine derartige Zuordnung der Intensitäten nicht mehr den Summenregeln entsprechend. Wie aus dem Termschema (Fig. 4) hervorgeht,

* H. B. Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 756, 1925.

** F. Hund, Linienspektren und periodisches System der Elemente, 1927, S. 199.

haben wir es beim Neon mit Singulett- und Triplett-pS, sP, pP, pD Termen zu tun. Ein großer Teil der betrachteten Linien stellt Interkombinationen dar.

Nach dieser neuen Deutung der Neonterme müßte sich nach den Intensitätsregeln für das Triplett $s\,^3P_{012} - p\,^3S_1$ und $s\,^3P_{012} - {}^1P_1$ das Verhältnis 1 : 3 : 5 ergeben. Wie aus den Dorgeloschen Werten hervorgeht, liegt aber keine Übereinstimmung mit den zu erwartenden Werten vor. Dies ist verständlich, wenn wir bedenken, daß in der Neonsäule die Selbstabsorption durch die metastabilen Atome und die Einwirkung der Kraftfelder von Nachbaratomen eine maßgebliche Rolle spielt und die Intensitätsverhältnisse in noch unübersehbarer Weise fälscht.

Dorgelo und de Groot* untersuchten ferner Intensitätsverhältnisse im Glimmlicht, im Resonanzlicht und bei Elektronenstoß. Bei letzterem wurden von ihnen die Intensitäten von 16 Linien gemessen, unter denen $\lambda = 6402$ Å die schwächste war. Sie hatten die beschleunigende Spannung so gewählt, daß ein Teil der Linien aus dem Spektrum herausfiel. Daraus müssen wir schließen, daß die Messung unterhalb der Ionisierungsspannung vorgenommen wurde und daß der angegebene Wert der Elektronengeschwindigkeit von 23,5 Volt nicht als Absolutwert aufzufassen ist. Eine Übereinstimmung mit den von uns oberhalb der Ionisierung gemessenen Werten ist also nicht zu erwarten.

Die mit Elektronenstoß von uns gefundenen Intensitätsverhältnisse weichen stark von den in der Säule gemessenen ab. Vor allem ist das enorm starke Anwachsen der Intensität der Interkombinationslinie 5852 Å hervorzuheben, wofür noch keine Erklärung vorliegt. Da auch die von dem gleichen Term ausgehende Linie 5401 Å eine erhebliche Verstärkung erfahren hat, können wir annehmen, daß bei der Anregung der Neonlinien diesem energiereichsten der $p\,^3P$-Zustände eine besondere Bevorzugung zukommt. Das dem optischen Hg-Triplett entsprechende Ne-Triplett konnte nicht untersucht werden, da die Platten für diese Wellenlängen nicht mehr empfindlich waren. Jedoch sehen wir aus dem Intensitätsverhältnis 1 : 4 : 1 des Tripletts $s\,^3P - p\,^1P_1$ eine auffallende Übereinstimmung mit den bei Hg gefundenen Werten. Die beiden zu den metastabilen Zuständen führenden Linien sind erheblich schwächer als die mittlere Linie. Da hier der Gasdruck gegenüber dem bei Quecksilber benutzten einen sehr großen Wert besitzt, ist es immerhin möglich, daß das Intensitätsverhältnis durch Selbstabsorption in den metastabilen gefälscht ist. Andererseits erhält man aber bei An-

* H. B. Dorgelo und W. de Groot, ZS. f. Phys. **36**, 897, 1926.

wendung des Prinzips der Summenregel für die Multipletts $s^3P - p^3P$ und $s^3P - p^3D$ Summenwerte, deren Verhältnisse in gleichem Sinne wie die inneren Quantenzahlen der Endzustände zunehmen. Allerdings liegt (auch bei den Dorgeloschen Werten) eine Übereinstimmung mit den durch die statistischen Gewichte der Endzustände gegebenen Verhältnissen nicht vor. Die folgende Tabelle stellt diese Summenverhältnisse dar. Die theoretischen müßten in allen Fällen 1 : 3 : 5 betragen.

Multiplett	wir	Dorgelo
$s^3P - p^1P_1$	1 : 4 : 1	1,5 : 3 : 1
$s^3P - p^3S_1$	—	1 : 20 : 20
$s^3P - p^3P$	1 : 2 : 5,5	1 : 1,5 : 4
$s^3P - p^3D$	1 : 1,3 : 4	1 : 1,3 : 7

Aus allen unseren Ergebnissen geht hervor, daß die Intensitätsverteilung auch bei Anwendung der Elektronenstoßmethode auf kompliziertere Verhältnisse schließen läßt, für die eine theoretische Deutung noch nicht möglich ist. Die vorliegenden Messungen bringen neues Material und zeigen daß die Art der Anregung von Spektrallinien von großer Wichtigkeit ist.

Es wäre von Interesse, die Intensitäten der Linien bei Anregung durch Stöße von Elektronen eben oberhalb der Anregungsspannungen zu untersuchen, da hier vielleicht einfache Gesetzmäßigkeiten zu erwarten sind Dies war mit der zu diesen Messungen benutzten Apparatur nicht möglich. da die Intensität der untersuchten Linien unterhalb der Ionisierungsspannung zu schwach war.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Hertz, spreche ich meinen ergebenen Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und die freundliche Unterstützung aus.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.)

Bemerkungen zur Kristallplastizität.

Von **W. Boas** und **E. Schmid**, Berlin-Dahlem.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Mai 1929.)

Konstanz der Schubspannung im Translationssystem ist für die bisher quantitativ untersuchten Beispiele von plastischer Kristalldeformation mit konstanter elastischer Schiebung identisch. Diskussion der von v. Mises aufgestellten quadratischen Fließbedingung an Hand neuerer Beobachtungen. Konstanz der Normalspannung auf die Reißfläche ist nicht mit konstanter Normaldilatation gleichbedeutend.

1. Schubspannung und Schiebung. Alle quantitativen Untersuchungen über die Plastizität von Metallkristallen sind mit einer Gesetzmäßigkeit im Einklang, derzufolge der Beginn ausgiebiger Translation an die Erreichung einer bestimmten „kritischen" Schubspannung im Translationssystem gebunden ist*. Keine der für den technischen Vielkristall aufgestellten Bruchgefahrhypothesen stimmt mit den Einkristallergebnissen überein. Es soll dagegen gezeigt werden, daß in den bisher untersuchten und einigen weiteren an Metallkristallen beobachtbaren Fällen die Bedingung der konstanten Schubspannung identisch ist mit einer Bedingung konstanter elastischer Schiebung in Translationsebene und -richtung**.

Die Beziehungen zwischen den elastischen Verzerrungs- und Spannungskomponenten sind für die allgemeine Lage des Koordinatensystems durch die sechs Gleichungen.

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= s_{11}\sigma_x + s_{12}\sigma_y + s_{13}\sigma_z + s_{14}\tau_{yz} + s_{15}\tau_{zx} + s_{16}\tau_{xy} \\ &\vdots \\ \gamma_{yz} &= s_{41}\sigma_x + s_{42}\sigma_y + s_{43}\sigma_z + s_{44}\tau_{yz} + s_{45}\tau_{zx} + s_{46}\tau_{xy} \\ &\vdots \end{aligned}$$

dargestellt***. Die gewöhnlich angegebenen Elastizitätskoeffizienten s_{ik} beziehen sich auf das kristallographische Hauptkoordinatensystem, wobei die z-Achse mit der Hauptachse des Kristalls übereinstimmt.

Für den vorliegenden Fall legen wir nun das Koordinatensystem so, daß die z-Achse senkrecht auf der Translationsfläche steht und die y-Achse

---

* E. Schmid, Proc. Int. Congr. Appl. Mech. Delft, S. 342, 1924; weitere Literatur siehe W. Boas und E. Schmid, ZS. f. Phys. **54**, 16, 1929.

** Diese Möglichkeit ist schon vor längerer Zeit von Herrn A. Smekal gesprächsweise hervorgehoben worden.

*** Vgl. z. B. Handb. d. Phys. VI, Art. J. W. Geckeler, S. 404.

mit der Translationsrichtung zusammenfällt. γ_{yz} gibt dann die gesuchte elastische Schiebung im Translationssystem an. Der Weg zu ihrer Berechnung sei kurz angedeutet.

Sind χ bzw. λ die Winkel zwischen Zugrichtung und Translationsfläche bzw. -richtung, so ergeben sich die sechs Spannungskomponenten zu

$$\sigma_x = Z \cdot (\sin^2\lambda - \sin^2\chi) \qquad \tau_{yz} = Z \cdot \sin\chi \cdot \cos\lambda$$
$$\sigma_y = Z \cdot \cos^2\lambda \qquad \tau_{zx} = Z \cdot \sin\chi \cdot \sqrt{\sin^2\lambda - \sin^2\chi}$$
$$\sigma_z = Z \cdot \sin^2\chi \qquad \tau_{xy} = Z \cdot \cos\lambda \cdot \sqrt{\sin^2\lambda - \sin^2\chi}$$

worin Z die angelegte Zugspannung bedeutet. Die Transformation der Elastizitätskoeffizienten vom kristallographischen Hauptkoordinatensystem (s_{ik}) auf das neue Achsenkreuz (s'_{ik}) erfolgt nach den bekannten Transformationsformeln*.

Tabelle 1. Schubkoeffizient s'_{44} im Translationssystem.

Gitterart	Kristallklasse höchster Symmetrie	Translationselemente		s'_{44}	Kristallklasse bezogen auf Translationssystem
		T	t		
kub. flächenz.	O_h	(111)	$[10\bar{1}]$	$\frac{4}{3}(s_{11}-s_{12})+\frac{1}{3}s_{44}$	D_{3d}
Na Cl-Typ		(101)	$[10\bar{1}]$	$2(s_{11}-s_{12})$	V_h
hexagonal, dichteste Kugelpackung	D_{6h}	(0001)	$[10\bar{1}0]$	s_{44}	D_{6h}
tetragonal (Sn)	D_{4h}	(100)	[001]	s_{44}	V_h
		(110)	[001]	s_{44}	V_h
rhomboedrisch	D_{3d}	(111)	$[10\bar{1}]$	s_{44}	D_{3d}

Führt man diese Rechnungen für die in Tab. 1 enthaltenen Kristallklassen und Translationssysteme, die sich im wesentlichen auf die Verhältnisse an Metallkristallen beziehen, durch, so ergibt sich, daß von den sechs Elastizitätskoeffizienten fünf verschwinden und nur s'_{44} (Spalte 4 der Tabelle) von Null verschieden bleibt. Das bedeutet, daß in allen diesen Fällen die Schiebung (γ_{yz}) im Translationsystem proportional der Schubspannung (τ_{yz}) im Translationssystem ist. Konstanz der Schubspannung und Konstanz der Schiebung sind hier also identische Aussagen.

* Vgl. W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, S. 589 (Leipzig, Teubner, 1910) und J. W. Geckeler, l. c.

Diesen Tatbestand kann man auch direkt, ohne die umständliche Transformation der Koeffizienten durchführen zu müssen, erkennen, indem man die Kristallklasse, bezogen auf das Translationssystem (also auf die oben neu eingeführten Achsen), ermittelt. (Spalte 5 der Tab. 1.) Den für diese Kristallklassen gültigen tabellarischen Zusammenstellungen der Elastizitätskoeffizienten kann man dann unmittelbar entnehmen, daß von den zur Berechnung von γ_{yz} nötigen Koeffizienten s'_{4k} sämtliche mit Ausnahme von s'_{44} verschwinden. Für die numerische Berechnung des Proportionalitätsfaktors s'_{44} zwischen Schiebung und Schubspannung ist allerdings die Durchführung der Koordinationstransformation unerläßlich.

Beispiele, in denen die Größe der Schiebung nicht nur von der Schubspannung im Translationssystem abhängt, sind die an kubisch-raumzentrierten und an Zinn- und Tellurkristallen beobachteten Translationen mit

$T = (101);\quad t = [1\bar{1}1]$
$T = (112);\quad t = [1\bar{1}1]$ } für kub. raumzentr. Krist.

$T = (100);\quad t = [011]$
$T = (101);\quad t = [1\bar{1}1]$ } für Sn und

$T = (10\bar{1}0);\quad t = [01\bar{1}0]$ für Te.

Von einer Untersuchung der Orientierungsabhängigkeit der Streckgrenze in solchen Fällen kann demnach eine Entscheidung zwischen den beiden vorläufig gleichberechtigten Annahmen (τ_{yz} = konst. bzw. γ_{yz} = konst.) erwartet werden.

Die aus den bereits bekannten Schubspannungen berechneten elastischen Schiebungen an der Streckgrenze sind in Tab. 2 zusammengestellt. Diese

Tabelle 2. Kritische Schubspannung und elastische Schiebung an der Streckgrenze von Metallkristallen.

Metall	Kristallklasse	Kritische Schubspannung kg/mm²	Schubmodul kg/mm²	Schiebung
Cd	D_{6h}	0,058	1730	$3{,}35 \cdot 10^{-5}$
Zn	D_{6h}	0,094*	4080	2,30
Bi	D_{3d}	0,221	970	22,8
α-Messing	O_h	1,44	2440	58,6
Al (5 % Cu) veredelt	O_h	9,30	2450	379

* Ob sich die bei Zn- und Bi-Kristallen beobachtete geringe Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung eventuell mit Hilfe einer konstanten kritischen Schiebung auf Grund der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten ergibt, kann zurzeit mangels Angaben über deren Temperaturabhängigkeit noch nicht entschieden werden.

überaus kleinen Werte zeigen erneut aufs deutlichste, daß mit dem Beginn ausgiebiger Deformation keineswegs die Gitterkräfte überwunden sind*.

2. Quadratische Fließbedingung. R. v. Mises hat vor einiger Zeit die allgemeinste für den anisotropen Körper gültige quadratische Fließbedingung aufgestellt**. Der von ihm durchgeführte Vergleich mit den quantitativen Messungen an Zink- und Wismutkristallen*** ließ es zunächst als unentschieden erscheinen, ob das Schubspannungsgesetz oder der rein formale, quadratische Spannungsansatz besser mit den Beobachtungen übereinstimmt. Vor allem neuere Versuchsergebnisse scheinen uns aber doch eine Überlegenheit des Schubspannungsgesetzes darzutun.

a) Für die den Eintritt des Fließens im Zugversuch bedingenden Spannungen σ_1, σ_2, σ_3 in den drei Richtungen [100], [110] und [111] eines kubischen Kristalls gilt nach der quadratischen Fließbedingung:

$$4 \cdot \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)^2 - 3 \cdot \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_3}\right)^2 = 1.$$

Das Schubspannungsgesetz gibt für diesen Ausdruck für die Translationselemente:

$T = (111)$;	$t = [10\bar{1}]$
(101);	$[11\bar{1}]$
(112);	$[11\bar{1}]$
banal;	$[111]$

den Wert 2,7****.

Eine Kontrolle dieses sehr empfindlichen Kriteriums ist an Hand der Beobachtungen von M. Masima und G. Sachs an Messingkristallen (bei denen das erste der angegebenen Translationssysteme wirksam ist) möglich†. Für die Kristalle 3, 5, und *D*, deren Längsrichtungen gut mit Würfelkante, Flächen- und Raumdiagonale zusammenfallen, werden als Streckgrenzen die Werte $\sigma_1 = 3{,}4^0$, $\sigma_2 = 3{,}1^9$ und $\sigma_3 = 4{,}9^0$ kg/mm² angegeben. Der obige Ausdruck ergibt sich sonach zu 3,1.

---

* Für Steinsalzkristalle fand W. Voigt (Ann. d. Phys. **60**, 638, 1919), daß im Stauchversuch der Beginn plastischer Deformation bereits bei Schiebungen kleiner als $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ liegt. Nach den Versuchen von W. Obreimow und L. W. Schubnikoff (ZS. f. Phys. **41**, 907, 1927), die auf optischem Wege das Auftreten von Translationsstreifen an getemperten Kristallen verfolgten, trat die erste Deformation schon bei Schiebungen von etwa $2{,}1 \cdot 10^{-5}$ auf.

** R. v. Mises, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **8**, 161, 1928.

*** P. Rosbaud und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 197, 1925; M. Georgieff und E. Schmid, ebenda **36**, 759, 1926.

**** E. Schmid, Metallwirtsch. **7**, 1011, 1928.

† M. Masima und G. Sachs, ZS. f. Phys. **50**, 161, 1928.

Tabelle 3.

Richtungen extremer Streckgrenzen von kubischen Kristallen

a) nach der quadratischen Fließbedingung.

k	Maximum	Minimum
0*	[111]**	[100]
<6	[111]	[100]
6	Streckgrenze konstant	
>6	[100]	[111]

b) nach dem Schubspannungsgesetz.

Translationselemente		Maximum	Minimum		
T	t				
			[100]		
			α	β	γ
(101)	$[10\bar{1}]$	[111]**	$24^0 46'$	$65^0 52'$	$84^0 44'$***
(111)	$[10\bar{1}]$	[111]			
(101)	$[11\bar{1}]$	[111]			
(112)	$[11\bar{1}]$	[111]	$9^0 44'$	$83^0 7'$	
			$80^0 16'$	$45^0 49'$****	

b) Aus dem für den einachsigen Spannungszustand bei kubischen Kristallen nach der quadratischen Fließbedingung gültigen Ausdruck für die zulässige Zugspannung (σ)

$$\sigma = \frac{K}{\sqrt{2 + (k-6)(\cos^2\alpha\cos^2\beta + \cos^2\beta\cos^2\gamma + \cos^2\gamma\cos^2\alpha)}}$$

(K und k Konstante; α, β, γ Winkel zwischen Stabachse und Würfelkanten) ergeben sich ferner die in Tab. 3a zusammengestellten Richtungen extremer Formfestigkeit. Tab. 3b gibt die Richtungen an, die sich nach dem Schubspannungsgesetz (für die verschiedenen beobachteten Translationssysteme) ergeben. Der auf Grund der Messungen von G. Sachs und seinen Mitarbeitern† an Kristallen von α-Messing und einer veredelten Kupfer-Aluminiumlegierung mögliche Vergleich mit den Beobachtungen, der zunächst allerdings auf das zweite in der Tab. 3b genannte Translationssystem beschränkt ist, zeigt, daß in der Tat das Minimum der Streckgrenze nicht in der Würfelkante, sondern in der Nähe der nach dem Schubspannungsgesetz zu erwartenden Orientierung liegt††.

* Negative k-Werte ergeben in gewissen Orientierungsbereichen imaginäre Zugspannungen.

** σ wird hier unendlich. Als Beispiel vgl. die von E. Schmid und O. Vaupel erörterte Translation des Steinsalzkristalles (ZS. f. Phys. im Druck).

*** Der für die [100]-Richtung gültige Wert übertrifft das Minimum um 22,5 %.

**** Der für die Würfelkante gültige Wert liegt hier um 6,0 % über dem Minimum.

† M. Masima und G. Sachs, l. c.; R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **49**, 480, 1928.

†† Es sei noch erwähnt, daß im Gegensatz zur quadratischen Fließbedingung nach dem Schubspannungsgesetz bei den zwei letzten in der Tab. 3b angeführten Translationssystemen zwischen [100] und [101] bzw. [111] noch relative Maxima im Fließgefahrkörper auftreten (vgl. E. Schmid, Metallwirtsch. l. c.). Hierfür fehlt allerdings bisher Beobachtungsmaterial.

c) Bei den hexagonalen Kristallen ist eine Entscheidung zwischen den beiden Fließbedingungen dadurch erschwert, daß dem einkonstantigen Schubspannungsgesetz nach der quadratischen Fließbedingung eine dreikonstantige Formel gegenübersteht, mit deren Hilfe es gleichfalls möglich ist, die beobachtete Orientierungsabhängigkeit der Streckgrenze gut wiederzugeben.

Erwähnen möchten wir jedoch, daß der der quadratischen Fließbedingung folgende stetige Verlauf der Streckgrenze durch die Erfahrung nicht bestätigt wird. Bei den Grenzorientierungen (senkrecht und parallel zur hexagonalen Achse) treten, wie insbesondere neuere Versuche an Cadmiumkristallen zeigen*, unstetig andere Deformationsmechanismen auf (wie dies auch schon von v. Mises angedeutet wurde). Bei Beanspruchung senkrecht zur hexagonalen Achse wird die Basistranslation durch mechanische Zwillingsbildung, bei Beanspruchung parallel zu ihr durch Translation nach Pyramidenflächen abgelöst**.

Zu den im vorstehenden auf Grund des Vergleichs mit Beobachtungen aufgezählten Gründen, die eine Bevorzugung des Schubspannungsgesetzes gerechtfertigt erscheinen lassen, sei noch hinzugefügt, daß sich die Schubspannung im wirkenden Translationssystem als die wesentliche Größe zu einer einfachen, von der Orientierung des Kristalls unabhängigen Beschreibung des Kraftbedarfs (Verfestigung) auch im weiteren Verlauf der plastischen Dehnung erwiesen hat.

3. Zerreißfestigkeit und Normaldilatation. In analoger Weise wie in Kap. 1 kann man versuchen, das für das Zerreißen von Kristallen nach ebenen Flächen gültige Gesetz der Konstanz der Normalspannung*** auf die Reißfläche in Beziehung zu setzen zu der im Augenblick des Zerreißens erreichten elastischen Normaldilatation. Während sich für die Streckgrenze aus den vorhandenen Messungen eine bündige Entscheidung zwischen einem Schubspannungs- und Schiebungsgesetz nicht fällen ließ,

---

* W. Boas und E. Schmid, l. c.

** Die Bedeutung der Lage der Translationsrichtung $[10\bar{1}0]$ in der Basis für die Streckgrenze war in den Zinkversuchen nicht zutage getreten. Die im Höchstfall 13,4% betragende Korrektur der Schubspannung war durch die Größe der Streuung der Versuche (an mehreren Stücken desselben Kristalls) völlig überdeckt worden. Die neuen Cadmiumversuche scheinen indessen doch auch aus den Streckgrenzenwerten zahlenmäßig die Bedeutung der Translationsrichtung darzutun. Die Summe der Fehlerquadrate steigt bei Annahme einer banalen Translationsrichtung in der Basis um 15,9%, 4,9% und 13,3% in den drei zu verschiedenen Kristallisationsgeschwindigkeiten gehörigen Gruppen.

*** L. Sohnke, Pogg. Ann. **137**, 177, 1869; für weitere Literatur siehe W. Boas und E. Schmid l. c., ferner E. Schmid und O. Vaupel, l. c.

zeigt sich hier, daß das Experiment eindeutig zugunsten des Normalspannungsgesetzes entscheidet. In Fig. 1 sind die unter den beiden Annahmen (Konstanz von σ_z bzw. von ε_z) berechneten Orientierungsabhängigkeiten der Zerreißfestigkeit kubischer, nach der Würfelfläche spaltender

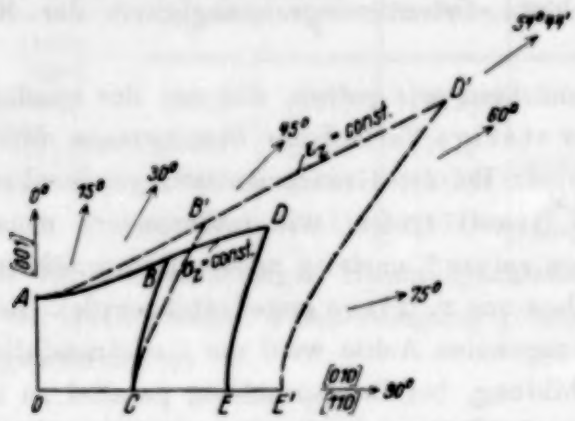


Fig. 1. Festigkeitskörper regulärer Kristalle mit (100) als Reißfläche (Steinsalz).

———— Normalspannung konstant: $\sigma = \frac{\sigma_z}{\sin^2 \alpha}$

. . . . . Normaldilatation konstant: $\sigma = \frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_{12} \cdot \sin^2 \alpha + \varepsilon_{33} \cdot \cos^2 \alpha}$

(α = Winkel zwischen Zugrichtung und nächstliegender Würfelkante)

$A\,B\,C$ / $A\,B'\,C$ Schnitt mit einer Würfelfläche

$A\,B\,D\,E$ / $A\,B'\,D'\,E'$ Schnitt mit einer Dodekaederfläche

Kristalle dargestellt. Die dem Dilatationsgesetz folgende sehr starke Orientierungsabhängigkeit (die Festigkeit in [111] beträgt das 5,3 fache der für [100] gültigen), steht mit den Messungen am Steinsalz in starkem Widerspruch. Die Beobachtungen sind hingegen gut durch das Normalspannungsgesetz darstellbar.

Noch erheblich schärfer tritt die Ungültigkeit eines Normaldilatationsgesetzes an Hand der Zerreißversuche von Zn-Kristallen bei — 185° C in Erscheinung*. In Fig. 2 ist den beobachteten Festigkeiten ihr theoretischer Verlauf gegenüberstellt, wie er sich auf Grund der beiden in Frage stehenden Grenzbedingungen ergibt. Die Berechnung zufolge konstanter Normaldilatation mußte allerdings auf Grund der für Zimmertemperatur gültigen elastischen Konstanten durchgeführt werden**. Für Querlage der Basisreißfläche ist Übereinstimmung beider Aussagen vorausgesetzt. Auch hier ist das Gesetz konstanter Normaldilatation mit einer erheblich

* E. Schmid, Delfter Vortrag, l. c.

** Diesem Umstand dürfte jedoch kein entscheidendes Gewicht zufallen, da ihr Temperaturkoeffizient, wie uns Herr E. Goens freundlichst mitteilte, von der Größenordnung 10^{-4} ist.

stärkeren Orientierungsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit verbunden. Für einen Stellungswinkel der Reißfläche von $24^0\,56'$ $\left(\operatorname{tg}\chi = \sqrt{-\frac{s_{13}}{s_{33}}}\right)$ ergibt sich eine unendlich große Zerreißfestigkeit (Dilatation zufolge der Längsdehnung und Kontraktion zufolge der Querkontraktion des Stäbchens werden hier einander gleich), für noch schrägere Lage der Reißfläche wird Normaldilatation nur durch Druckbeanspruchung möglich.

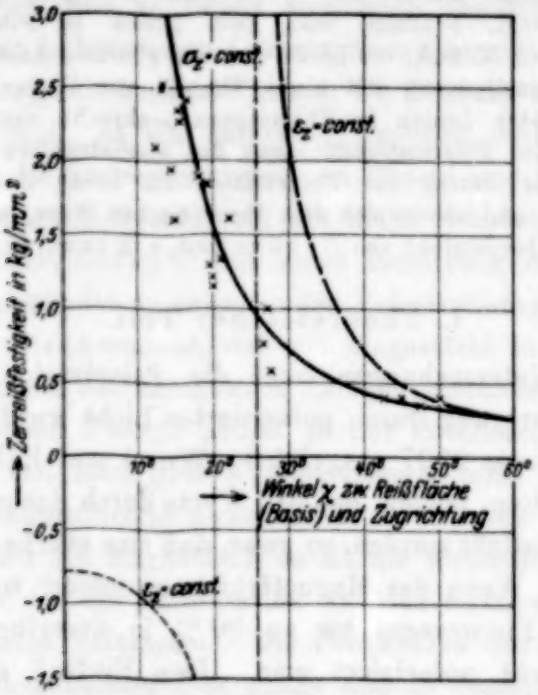


Fig. 2. Orientierungsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Zinkkristallen (— 185° C)

———— Normalspannung konstant: $\sigma = \frac{\sigma_z}{\sin^2\chi}$

. . . . . Normaldilatation konstant: $\sigma = \frac{\varepsilon_z}{s_{13}\cos^2\chi + s_{33}\sin^2\chi}$

Die unter Annahme der Konstanz der Normalspannung berechnete Kurve ist mit den Beobachtungen in guter Übereinstimmung. In ähnlicher Weise bilden auch die Zerreißversuche an Wismutkristallen eine Bestätigung des Normalspannungsgesetzes.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die die Durchführung dieser Untersuchung ermöglichte, sind wir zu besonderem Danke verpflichtet.

Über die Polarisation der Thallium-Fluoreszenz*.

Von **R. Gülke** in Göttingen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Mai 1929.)

Es wird die Polarisation der Fluoreszenz von Thalliumdampf bei Anregung durch linear polarisiertes Licht untersucht. Wenn man mit linear polarisiertem Licht der Linie 2768 anregt, bekommt man zwei Linien in Fluoreszenz, nämlich $\lambda = 2768$ Å und $\lambda = 3530$ Å, die beide von dem gleichen Anregungsniveau, $3\,d_2$, ausgehen. In Übereinstimmung mit einer Theorie von Heisenberg wird festgestellt, daß die beiden Linien in Fluoreszenz senkrecht zueinander polarisiert sind, 2768 parallel zur Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichtes und 3530 senkrecht dazu. Der Betrag der Polarisation für beide Teile steigt bei abnehmendem Druck an und nähert sich dem theoretischen Wert, wie es bei Natrium von Datta und bei Quecksilber von Schütz und v. Keussler beobachtet wurde.

I. Theoretischer Teil.

Die ersten Untersuchungen über die Polarisation von Resonanz-Fluoreszenz bei Anregung durch polarisiertes Licht wurde von Strutt** an der Quecksilberlinie 2537 ausgeführt. Wood und Ellet***, die diese Versuche wiederholten, fanden, daß die Werte durch das magnetische Feld der Erde stark beeinflußt wurden, so zwar, daß eine starke depolarisierende Wirkung eintrat. Wenn das Magnetfeld kompensiert wurde, fanden sie, daß die Resonanz-Fluoreszenz bis zu 90 % in derselben Richtung wie das anregende Licht polarisiert war. Den Einfluß eines schwachen Magnetfeldes auf die Polarisation untersuchten sie dann näher und fanden, daß ein Magnetfeld von 2 Gauß in senkrechter Richtung zum elektrischen Vektor des anregenden Lichtes schon eine völlige Depolarisation ergab.

Während die Autoren selber ihre Ergebnisse nicht weiter gedeutet haben, hat zuerst Hanle**** und nach ihm verschiedene andere wie Joos†, Breit††, Gaviola und Pringsheim†††, Foote, Ruark und Mohler††††, die Ergebnisse als Zeemaneffekt gedeutet.

---

* Göttinger Dissertation.

** Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. (A) **102**, 190, 1922.

*** D. Wood und A. Ellet, ebenda **103**, 396, 1923.

**** W. Hanle, Naturwissensch. **11**, 690, 1923; ZS. f. Phys. **93**, 30, 1924; Zusammenfassung in „Ergebnissen d. exakten Naturwissensch." **4**, 214, 1925. Dort weitere Literaturangaben.

† G. Joos, Phys. ZS. **25**, 130, 1924.

†† G. Breit, Phil. Mag. **47**, 832, 1924.

††† E. Gaviola und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **25**, 367, 1924.

†††† P. D. Foote, A. E. Ruark und F. L. Mohler, Journ. Opt. soc. Amer. **7**, 415, 1923.

Die Aufspaltung durch das Feld ist dabei klein gegen die Halbwertsbreite der Fluoreszenzlinie. Die Wirkung des Feldes besteht dann darin, daß bei Anregung mit linear polarisiertem Licht nur solche Zustände angeregt werden (im Schema des Zeemaneffekts), welche π- bzw. σ-Komponenten entsprechen, je nachdem das Magnetfeld parallel bzw. senkrecht zum elektrischen Vektor des anregenden Lichtes steht. Die Depolarisation schwacher magnetischer Felder bei senkrechter Richtung zum Vektor war somit erklärt und es ließen sich auch quantitative Beziehungen zwischen mittlerer Lebensdauer, Larmorpräzession usw. wiedergeben.

Eine Schwierigkeit bereitete jedoch die Deutung der starken Polarisation im Felde Null, da ein entartetes Problem vorliegt. Bohr* hat im Anschluß an die Untersuchungen von Wood und Hanle einen Weg gewiesen, das entartete System auf ein nicht entartetes System zurückzuführen, und Heisenberg** hat unter Benutzung desselben die unter verschiedenen Umständen zu erwartenden Polarisationsgrade ausgerechnet.

Macht man die Annahme, daß ein Magnetfeld in der Richtung des elektrischen Vektors des anregenden Lichtes bestünde, so kann dasselbe nach der klassischen Theorie nichts an der Polarisation des emittierten Lichtes ändern, und nach dem Korrespondenzprinzip muß auch bei Anwendung der Quantentheorie dieses Resultat bestehen bleiben.

Herrscht aber ein Magnetfeld, so ist die Entartung aufgehoben, und man kann den Wert der Polarisation aus den relativen Intensitäten der Zeemankomponenten berechnen. Die Frequenzen der von den verschiedenen Termen ausgehenden Übergänge sind in diesem Falle naturgemäß die gleichen, so daß in Emission eine einzige Spektrallinie erscheint. Führt man für die Linie 2537, unter Benutzung der für diese Linie bekannten Zeemanaufspaltung, die Rechnung durch, so ergibt sich, daß man bei Anregung durch linear polarisiertes Licht ein Fluoreszenzlicht zu erwarten hat, das zu 100 % polarisiert ist. Wood und Ellet hatten im Felde Null eine 90 %ige Polarisation beobachtet. Man war zuerst geneigt, das für eine innerhalb der Beobachtungsfehler liegende Abweichung von der Theorie zu halten.

Eine Prüfung der Polarisationsverhältnisse der D-Linien-Fluoreszenz ergab aber bei der D_2-Linie wiederum eine zu schwache Polarisation. Eine Deutung ergab sich aus den Arbeiten von Datta und Schütz. Datta*** fand für die Polarisation der D_2-Linie eine so starke gegen-

* N. Bohr, Naturwissensch. **12**, 1115, 1924.
** W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925.
*** G. L. Datta, ebenda **37**, 625, 1925.

seitige Beeinflussung der Atome, daß er erst durch Extrapolation auf den Druck Null den von der Theorie erwarteten Wert bekam.

Der depolarisierende Einfluß der Atome aufeinander, selbst bei sehr niedrigem Gasdruck, erklärte er durch die Annahme, daß der Wirkungsradius, der für die Depolarisation in Frage kommt, bei Na etwa 10000mal größer ist als der gaskinetische Radius.

Da bei der Depolarisation keine oder praktisch keine Energie in Translationsenergie überführt wird, so ist dieser riesige Wirkungsquerschnitt nicht auffällig. (Neuerdings ist dieses Problem nach der Quantenmechanik von London und Kallmann behandelt.)

Schütz* und V. v. Keussler** fanden eine ähnliche Abhängigkeit vom Druck bei der Polarisation der Quecksilberfluoreszenz. V. v. Keussler, der eine sehr genaue Methode zur Messung der Polarisation benutzte, fand, daß selbst bei äußerst tiefen Drucken ohne Magnetfeld nur eine Polarisation von 80% auftrat, die bei Steigerung des Druckes schnell abnahm. Bei Anwendung eines Magnetfeldes in der Richtung des elektrischen Vektors des eingestrahlten Lichtes wurde erst bei 9000 Gauß eine Polarisation von 98% erzielt, die sich bei Extrapolation auf den Druck Null auf den theoretischen Wert 100% steigert. V. v. Keussler findet, daß seine Ergebnisse nicht gegen die Theorie von Heisenberg sprechen, und erklärt die Abweichungen, die er ohne Magnetfeld bekommt, aus der Hyperfeinstruktur der Linie 2537, die von Nagaoka*** gefunden wurde. Zusammenfassend läßt sich somit sagen, daß die Theorie von Heisenberg sich gut bewährt hat, indem sie die Polarisation der Resonanzlinien des Natriums und Quecksilbers quantitativ gut wiedergibt.

Kompliziertere Verhältnisse müssen auftreten, wenn man sich nicht auf die Resonanzlinien beschränkt, sondern Fälle untersucht, in denen von einem Anregungsniveau mehrere Linien ausgehen. Es schien von Interesse, für einen solchen Fall die Theorie zu prüfen. Ein besonders eigenartiges Verhalten ist nach der Theorie für die Polarisation der Thalliumlinien 2768 und 3530 zu erwarten, wenn man mit linear polarisiertem Licht der Linie 2768 anregt. Dann sollten nämlich die beiden Linien in Fluoreszenz senkrecht zueinander polarisiert sein, so zwar, daß 3530 eine Polarisation senkrecht zum anregenden Licht und 2768 eine parallel dazu stehende aufweisen soll.

---

* W. Schütz, ZS. f. Phys. **35**, 260, 1926.

** V. v. Keussler, Ann. d. Phys. **82**, 793, 1927.

*** H. Nagaoka, Y. Sugiura und T. Mishima, Japan. Journ. of Phys. **2**, 121, 1923.

Wir wollen diese Behauptung durch Diskussion des Termschemas des Thalliums (Fig. 1) etwas näher begründen. Man wird bei Bestrahlung von Thalliumdampf mit dem Licht eines Thalliumbogens hiernach als Hauptlinien in Fluoreszenz folgende zu erwarten haben:

$1{,}5\,s - 2\,p_2$	λ 3776 Å	$3\,d_2 - 2\,p_2$	λ 2768 Å
$1{,}5\,s - 2\,p_1$	λ 5350 Å	$3\,d_2 - 2\,p_1$	λ 3530 Å

Fig. 2 zeigt das Aufspaltungsschema der Niveaus $3\,d_2$, $2\,p_2$ sowie $2\,p_1$. Ferner enthält es die Übergänge zwischen den magnetisch aufgespaltenen Niveaus mit den von Hönl* berechneten Intensitäten. Die π-Übergänge sind in der Figur mit durchgehenden Strichen bezeichnet, die σ-Übergänge sind gestrichelt. Fig. 3 zeigt das entsprechende Schema für die Linien $1{,}5\,s - 2\,p_2$ und $1{,}5\,s - 2\,p_1$. Aus Fig. 3 kann man ablesen, daß nach Heisenberg die beiden Linien $1{,}5\,s - 2\,p_1$ und $1{,}5\,s - 2\,p_2$ (5350 und 3776) unpolarisiert sein müssen, wenn man mit linear polarisiertem Licht anregt.

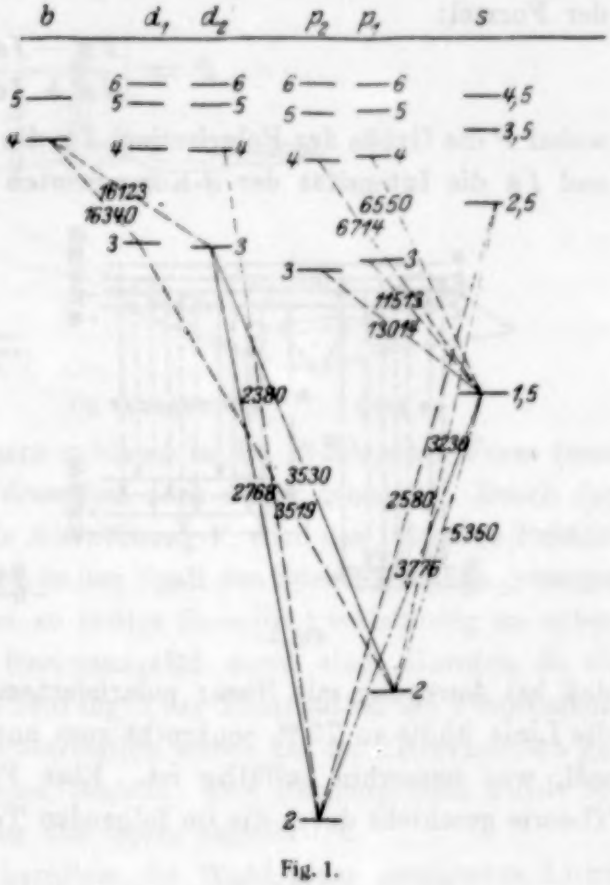


Fig. 1.

Der obere Zustand wird nämlich nur in zwei Niveaus aufgespalten, die beide durch Anregung mit polarisiertem Licht, d. h. durch π-Übergänge bevölkert werden, so daß bei der Emission sämtliche Übergänge im normalen Verhältnis vorkommen, d. h. das resultierende Licht muß unpolarisiert sein. Anders ist es aber bei den Übergängen $3\,d_2 - 2\,p_1$, $3\,d_2 - 2\,p_2$ (3530, 2768). Wenn wir hier mit linear polarisiertem Licht der Linie 2768 anregen, werden nur die beiden Zustände b und c in Fig. 2 erreicht (den π-Übergängen entsprechend). Die Polarisation berechnet sich aber aus der Intensität der π- und σ-Übergange, die von den Niveaus b und c ausgehen.

* H. Hönl, ZS. f. Phys. **31**, 340, 1925.

	Intensität der π-Komponenten	Intensität der σ-Komponenten	Größe der Polarisation
2768	4, 4 zusammen 8	1, 1 zusammen 2	$\frac{8-2}{8+2}=\frac{6}{10}=60\,\%$
3530	2, 2 zusammen 4	6, 8, 8, 6 zusammen 28	$\frac{28-4}{28+4}=\frac{24}{32}=\frac{3}{4}=75\,\%$

In der zweiten Spalte der Tabelle sind die Intensitäten sämtlicher Übergänge, in der dritten sämtliche Übergänge eingetragen und in der vierten Spalte ist hieraus die Größe der Polarisation ausgerechnet nach der Formel:

$$P=\left|\frac{I\pi-I\sigma}{I\pi+I\sigma}\right|,$$

wobei P die Größe der Polarisation, $I\pi$ die Intensität der π-Komponenten und $I\sigma$ die Intensität der σ-Komponenten darstellt. Es zeigt sich also,

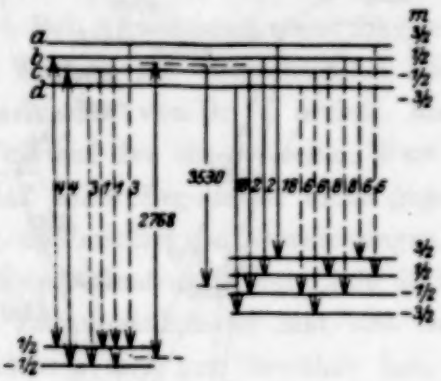


Fig. 2.

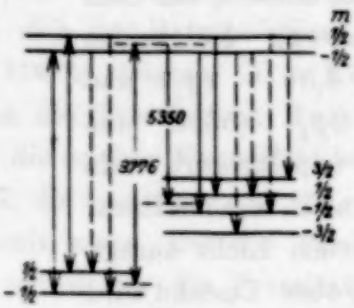


Fig. 3.

daß bei Anregung mit linear polarisiertem Licht der Wellenlänge 2768 die Linie 3530 zu 75 % senkrecht zum anregenden Licht polarisiert sein soll, was immerhin auffällig ist. Eine Prüfung dieser Vorhersage der Theorie geschieht durch die im folgenden Teil beschriebenen Experimente.

II. Experimenteller Teil.

Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 4. Die Strahlung von der Lichtquelle L wird durch die Linse A parallel gemacht, durch den Polarisator P linear polarisiert und durch die Flußspatlinse F auf das Resonanzgefäß R konzentriert, das sich in einem Gasofen befindet. Das Fluoreszenzlicht von R wird durch die Linse C auf den Spalt des Quarzspektrographen S abgebildet, dabei wird durch eine Blende unmittelbar vor R dafür gesorgt, daß nur ein schmaler wagerechter Streifen auf den Spalt fällt; durch ein

Rochonprisma *Ro*, das sich im Strahlengang vor der Linse *C* befand, erhält man dann zwei Bilder des Fluoreszenzstreifens übereinander, die senkrecht zueinander polarisiert sind. Da *C* eine Quarzlinie ist, muß das Rochonprisma zwischen Linse und Resonanzlampe stehen, da die Polarisation durch die Linse geändert wird. Man bekommt auf der Platte also zwei Spektren übereinander, deren Intensität dem vertikal bzw. horizontal polarisierten Anteil des Fluoreszenzlichtes entspricht.

Mit Ausnahme der Flußspatlinse *F* waren sämtliche Linsen aus Quarz, *F* wurde nur deshalb aus Flußspat gewählt, weil eine Linse aus kristallinischem Quarz die Polarisation geändert hätte. Das Resonanzgefäß

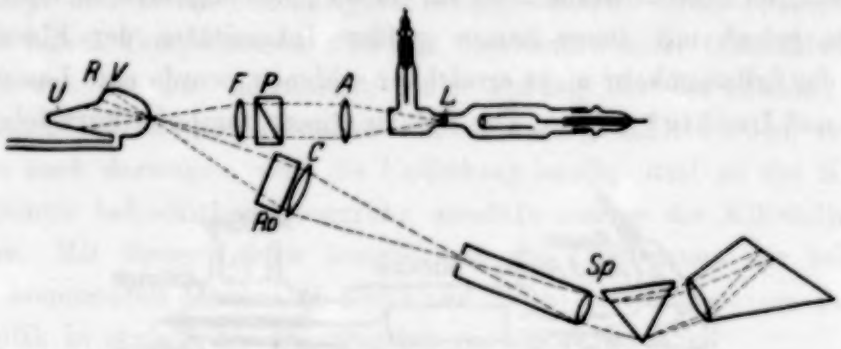


Fig. 4.

wurde aus durchsichtigem Quarz geblasen in der Woodschen Form (man denke sich den hinteren Teil desselben nach unten gebogen). Durch den hornförmigen Ansatz *U* und die Auswölbung *V*, wird das intensive Primärlicht so reflektiert, daß es nicht in den Spalt des Spektrographen gelangen kann. Es gelang so, das sonst so lästige Streulicht vollständig zu unterdrücken. Erhitzt wurde das Resonanzgefäß durch einen Gasofen, da ein elektrischer Ofen magnetische Störungen der Polarisation des Fluoreszenzlichtes ergeben könnte. Als Polarisation wurde ein im Ultravioletten gut durchlässiges Glansches Prisma benutzt. Das Rochonprisma wurde besonders für diese Untersuchung aus Quarz angefertigt.

Große Schwierigkeiten bereitete die Wahl einer geeigneten Lichtquelle zur Anregung der Fluoreszenz. Zuerst wurde eine Lampe verwendet, in der Thalliumdampf in einer Edelgasatmosphäre durch Stromdurchgang zum Leuchten gebracht wurde. Das Entladungsrohr war ein U-förmiges Quarzrohr, das unten einen Ansatz hatte, in dem sich etwas Thallium befand. Zwei Elektroden wurden im oberen Teil des Rohrs eingekittet. Jetzt wurde das Ganze ausgepumpt, das Thalliumoxyd durch Wasserstoff reduziert und darauf das Rohr mit etwa 5 mm Edelgas gefüllt (He-Ne). Eine kräftige Entladung wurde mittels eines Transformators hindurchge-

schickt und das untere Ende mit dem Thallium so hoch erhitzt, bis das grüne Thalliumlicht hell zu sehen war. Mit dieser Lampe wurde die Fluoreszenz von Thallium aufgenommen, und zwar wurden folgende Linien bei einer Temperatur des Resonanzofens von etwa 500° C photographiert.

2768 schwach
2922 sehr schwach
3230 sehr schwach
3530 (3519) (nicht aufgelöst) schwach
3676 stark.

Die grüne Linie 5350 war auch kräftig in Fluoreszenz vorhanden, die benutzten Platten waren aber für dieses Spektralgebiet unempfindlich.

Da jedoch mit dieser Lampe größere Intensitäten der Fluoreszenz wegen der Selbstumkehr nicht erreichbar schienen, wurde eine Lampe nach Cario und Lochte* gebaut. Das Prinzip dieser Lampe ist kurz folgendes:

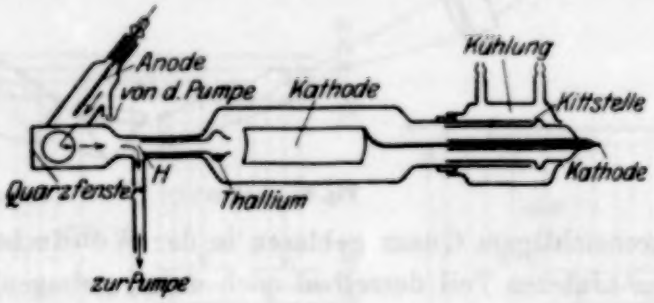


Fig. 5.

Zwischen den beiden Elektroden (Fig. 5) (aus Nickel) wird mittels einer Hochspannungsmaschine eine Entladung durch ein Edelgas erzeugt (Druck etwa 5 mm Hg) und mittels einer Quecksilberdampfstrahlpumpe eine dauernde Zirkulation in der Richtung der Pfeile aufrechterhalten. Thallium wird durch Erhitzen des Ofens in die Entladung hineindestilliert. Alle Thalliumatome, die vor der Stelle *H* hineinkommen, werden vom Edelgas weggespült, so daß die Entladung unmittelbar vom reinen Edelgas übergeht. Auf diese Weise wird die Selbstumkehr vermieden und gleichzeitig das Thallium vom Quarzfenster ferngehalten. Lochte hat sehr gute Erfahrungen mit dieser Lampe für Natrium gemacht, für Thallium jedoch mußten einige Abweichungen vorgenommen werden, da wesentlich höhere Temperaturen nötig sind, um einen ausreichenden Dampfdruck des Thalliums herzustellen. Die Lampe wurde aus Supremaxglas oder aus Quarz

* G. Cario und W. Lochte, ZS. f. Phys. **42**, 22, 1927; W. Lochte, ebenda **47**, 362, 1928.

hergestellt, da Pyrex und Suprax schon bei 550° C weich werden und den Atmosphärendruck nicht mehr aushalten. Supremax hält bis 700° C aus, und Quarz verträgt die höchsten Temperaturen, welche ein Ofen, aus Chromnickeldraht gewickelt, zu erreichen gestattet. Durch einen kleinen Kunstgriff wurde die Lebensdauer der Lampe stark verlängert. Anstatt das Thallium direkt in die Lampe hineinzutun, wurde es in ein kleines Quarzröhrchen getan, das möglichst weit nach vorne in die Lampe hineingeschoben wurde. Hierdurch wurde vermieden, daß das heiße Thallium in direkte Berührung mit der Außenwand der Lampe kam. Zwar greift reines Thallium Quarz sehr wenig an, aber wenn aus irgend einem Grunde die Lampe eine kleine Undichtigkeit erhält, entsteht sofort Thalliumoxyd, das bei hohen Temperaturen sich mit dem Quarz unter Glasbildung verbindet, was bei der Abkühlung einen Sprung der betreffenden Stelle verursacht. Sämtliche Kittstellen mußten stark gekühlt werden, vor allen Dingen auch deswegen, weil die Entladung häufig statt an der Kathode am dahinter befindlichen Quarzrohr ansetzte und so die Kittstelle stark erhitzte. Mit dieser Lampe konnte man die Fluoreszenz der beiden in Frage kommenden Linien (λ 3530 und 2768) mit der ganzen Polarisationsoptik in etwa 1 bis $1^1/_2$ Stunden photographieren.

Um eine Messung zu machen, wurde folgendermaßen verfahren: Nachdem die Justierung geprüft war, wurde eine Aufnahme gemacht. Eine zweite Aufnahme wurde daraufhin ohne Polarisator P gemacht, um das Verhältnis der Intensitäten bei unpolarisiertem Licht festzustellen. Dieses Verhältnis war nicht gleich 1, da die zueinander senkrechten Komponenten von den geneigten Quarzflächen in Spektrographen gemäß der Fresnelschen Formeln verschieden stark durchgelassen werden, so daß die eine Komponente meistens etwas stärker auf der Platte erscheint. Eine dritte Aufnahme wurde dann meistens bei kaltem Resonanzofen gemacht, um die Intensität des gestreuten Lichtes zu kontrollieren.

Bei den ersten Aufnahmen, die auf diese Weise gemacht wurden, zeigte sich der erwartete Effekt. Die Linie 3530 war senkrecht zum eingestrahlten Licht polarisiert, die Linie 2768 dagegen parallel dazu. Bei der Linie 3776 war keine Polarisation festzustellen, somit ist qualitativ der Befund mit der Theorie vollständig im Einklang. Fig. 6 zeigt die Vergrößerung einer derartigen Aufnahme. I ist eine Aufnahme bei 500° C mit Polarisator, II bei 500° C ohne Polarisator und III bei 470° C mit Polarisator. Die beiden übereinanderliegenden Spektra a und b sind jedesmal die senkrechten bzw. die parallelen Komponenten. Die Aufnahme II ist also von unpolarisiertem Licht erzeugt, da sieht man, daß bei den Linien

3530 und 2768 das Spektrum *b* etwas stärker ist, als das Spektrum *a*. Bei der Aufnahme I ist für 3530 dagegen *a* stärker als *b*, d. h. die senkrechte Komponente ist stärker als die parallele Komponente, den Erwartungen entsprechend. Bei der Linie 2768 ist $Ib > IIb$, $Ia < IIa$, was einem Überwiegen der parallelen Komponente entspricht.

Um die Untersuchung zu vervollständigen, wurde der Versuch gemacht, die Polarisation quantitativ zu messen. Zu diesem Zwecke wurden mit einer von Akkumulatoren gespeisten Quecksilberlampe Intensitätsmarken aufgenommen. Dann wurden die Linien selber sowie die Intensitätsmarken

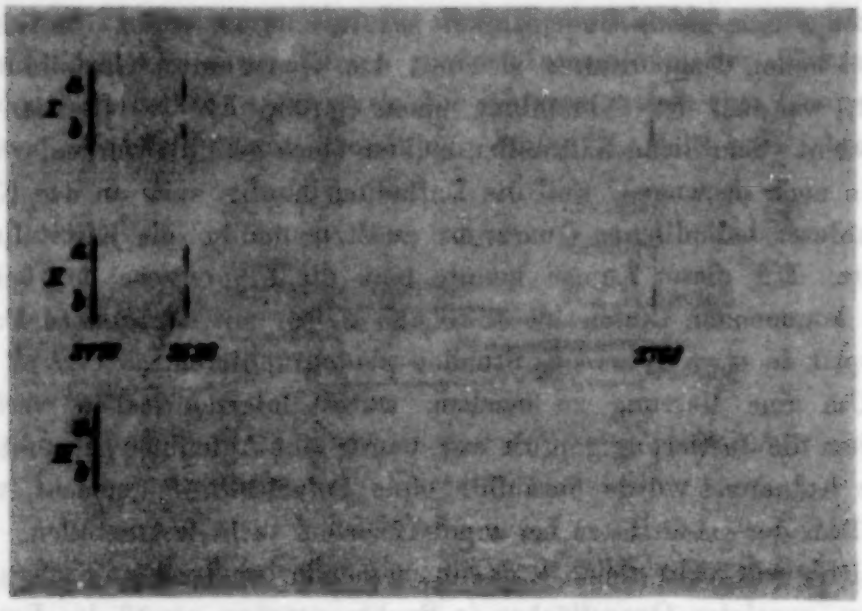


Fig. 6.

photometriert, woraus man die relative Intensität und hieraus die Polarisation feststellen konnte. Zum Beispiel, es sei S_0, P_0 die (scheinbare) Intensität der senkrecht bzw. parallel polarisierten Komponente, wenn die unpolarisierte Strahlung aufgenommen wird, S_1, P_1 dasselbe, aber von der zu messenden Strahlung, dann ist die Größe der Polarisation P gegeben durch

$$P = \left| \frac{S_1 P_0 - P_1 S_0}{S_1 P_0 + P_1 S_0} \right|,$$

und zwar senkrecht, wenn $S_1 P_0 > P_1 S_0$ und parallel, wenn $S_1 P_0 < P_1 S_0$. Die Werte, welche gefunden wurden bei einer Temperatur des Resonanzofens von 500° C sind: 3530, 30% senkrecht polarisiert; 2768, 35% parallel polarisiert. Bei einer Temperatur von 470° C war der Betrag des Polarisation für beide Linien bedeutend stärker. 3530 war 60% senkrecht polarisiert und 2768 etwa 55% parallel polarisiert. Da bei

dem niedrigen Druck die Intensität der Fluoreszenz viel geringer ist, sind die Werte nur auf $\pm 10\%$ genau zu ermitteln. Die Genauigkeit genügt, um festzustellen, daß auch beim Thallium die Polarisation mit abnehmendem Druck größer wird und sich dem theoretischen Wert innerhalb der Beobachtungsfehler annähert.

In der folgenden Tabelle sind die gemessenen und die theoretischen Werte sich nochmals gegenüber gestellt.

	Polarisation		Theoretischer Wert
	bei 500° C	bei 470° C	
	%	%	%
2768	parallel 35	55	60
3530	senkrecht 30	60	75

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Franck, möchte ich besonders für die Anregung zu dieser Arbeit danken, sowie für sein stetes Interesse an deren Fortgang. Den Assistenten des Instituts möchte ich auch noch für manche Ratschläge meinen Dank aussprechen, insbesondere Dr. Cario und Prof. Oldenberg, die mir viele praktische Ratschläge erteilt haben.

Über die Absorptionsspektra einiger Alkalihalogenidphosphore bei hohen Temperaturen.

Von **Magdalene Forró**, zur Zeit in Göttingen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1929.)

Außer den in der Zusammenfassung genannten Ergebnissen enthält die Arbeit noch folgende Angaben: 1. Bei der Temperatur von etwa 450° C gemessene Absorptionsspektra von natürlichem NaCl sowie „reinem" synthetischen NaCl, KCl und KBr (Fig. 1). 2. Die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbande, die man in KCl durch KNO_3-Zusatz erzeugen kann (Maximum bei 203 mμ).

§ 1. Die wohlausgebildeten Kristalle der Alkalihalogenidphosphore geben die Möglichkeit, den primären Vorgang der Lichtabsorption direkt, d. h. nicht auf dem Umweg über die Phosphoreszenzemission zu untersuchen. Aus den Dissertationen von Hilsch* und Smakula** kennt man bereits eine ganze Reihe für verschiedene Fremdionenzusatz charakteristische Absorptionsspektra dieser Phosphore. Das Ziel der anschließenden Arbeiten ist die Zuordnung dieser Spektra zu bestimmten Trägern bzw. energetisch bekannten Elementarprozessen. Dazu mußten zunächst die wichtigsten Eigenschaften dieser Banden aufgesucht werden. Zu diesen gehört in erster Linie ihre Abhängigkeit von der Temperatur und vom Kristallgittertyp. Die Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenzbanden ist zuerst für Tl- und Pb-haltige Phosphore in der Dissertation von Lorenz*** untersucht. Lorenz fand bei Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft für alle Banden eine Verminderung der Halbwertsbreite und eine Zunahme der maximalen Absorption, also ein nicht überraschendes Ergebnis. Bei hohen Temperaturen hat Lorenz lediglich die langwelligen Absorptionsbanden der Tl- bzw. Pb-haltigen Phosphore untersucht. Er fand eine Verflachung der Bande und eine Abnahme der Absorptionskonstante im Maximum. Die Verschmälerung der Banden bei Abkühlung hat dann Mac Mahon**** für Cu-haltige Phosphore bestätigt und durch einen weiteren Befund ergänzt: Die von Cu-Ionen herrührende Bande erweist sich als komplex. Ich selbst habe kürzlich in anderem Zusammenhang die Messungen Mac Mahons wiederholt, bestätigt und über Zimmertemperatur hinaus bis 500° C erweitert;

* R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 860, 1927.
** A. Smakula, ebenda **45**, 1, 1927.
*** H. Lorenz, ebenda **46**, 558, 1928.
**** A. Mac Mahon, ebenda **52**, 336, 1928.

dabei habe ich ein unerwartetes Ergebnis gefunden: Ganz im Gegensatz zu den Beobachtungen von Lorenz bei Tl- und Pb-Ionenzusatz nimmt bei Cu-Zusatz die Absorptionskonstante der langwelligen Bande mit steigender Temperatur nicht ab, sondern zu. Bei dieser Sachlage war es notwendig, die Absorptionsspektra weiterer Alkalihalogenidphosphore bei hohen Temperaturen eingehender zu untersuchen. Die vorliegende Mitteilung berichtet über das Ergebnis dieser Messungen.

§ 2. Die Versuchsanordnung bestand im wesentlichen wiederum aus einem lichtelektrischen Photometer mit doppelter spektraler Zerlegung. Der elektrische Ofen hatte die in meiner letzten Arbeit beschriebene Gestalt. Zur Ausschaltung der Reflexionsverluste bei Durchlässigkeitsmessungen wurden diesmal stets zwei Kristallplatten desselben Phosphors verschiedener Dicke miteinander verglichen und die Absorptionskonstante aus dem Verhältnis dieser Dicken berechnet. Auf diese Weise erhält man also das gesamte Absorptionsspektrum des Phosphors einschließlich der Absorption des Grundmaterials (NaCl, KCl, KBr usw.).

Um ein Bild zu bekommen, wie weit sich die von den Fremdionen herrührende Absorption mit der Temperatur ändert, mußte ich in einem Vorversuch die Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums des Grundmaterials untersuchen. Die Ergebnisse finden sich im folgenden Paragraphen.

§ 3. Die Absorption vom natürlichen NaCl sowie vom synthetischen NaCl, KCl und KBr bei höheren Temperaturen. Fig. 1 enthält in der linken Spalte die Absorption eines guten natürlichen NaCl-Kristalls. Er ist bei Zimmertemperatur, wie die ○ zeigen, praktisch frei von Absorption, in Übereinstimmung mit den früheren Angaben von Hilsch*. Bei 460° C ist die mit × eingezeichnete Kurve gemessen. Der Anstieg setzt sich steil zu kürzeren Wellen fort, ist jedoch für die vorliegende Arbeit unwesentlich. Fig. 1b zeigt das Absorptionsspektrum synthetischer NaCl-Kristalle zunächst mit ○ bei Zimmertemperatur und mit × bei 470° C. Es bestätigt sich wiederum die immer wieder gemachte Beobachtung, daß die Absorption der besten synthetischen Kristalle sich ceteris paribus weiter ins Gebiet langer Wellen ausdehnt als die der besten natürlichen. Zum Teil liegt das sicher an der Anwesenheit spurenweiser Fremdbeimengung**, doch ist mit großer Wahrscheinlichkeit

* R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 421, 1927.

** Nach unveröffentlichten Messungen von Smakula handelt es sich auch im NaCl um NO_2- und NO_3-Ionen.

ein zweiter Faktor im Spiele: die höhere „Innentemperatur“ der aus dem Schmelzfluß gewonnenen Kristalle, hervorgerufen durch zahlreiche winzige Fehler im Gitterbau. Für diese Auffassung lassen sich nicht nur ältere Versuche von Hilsch* an synthetischen NaCl-Kristallen verschiedener Reinheitsgrade anführen, sondern auch die nun folgenden Beobachtungen an synthetischem KCl (Fig. 1c). KCl-Kristalle, die man aus „De Haëns garantiert reinen Reagenzien mit Analysenschein“ herstellt, zeigen stets bei Zimmertemperatur die hier mit ○ dargestellte Absorptionsbande.

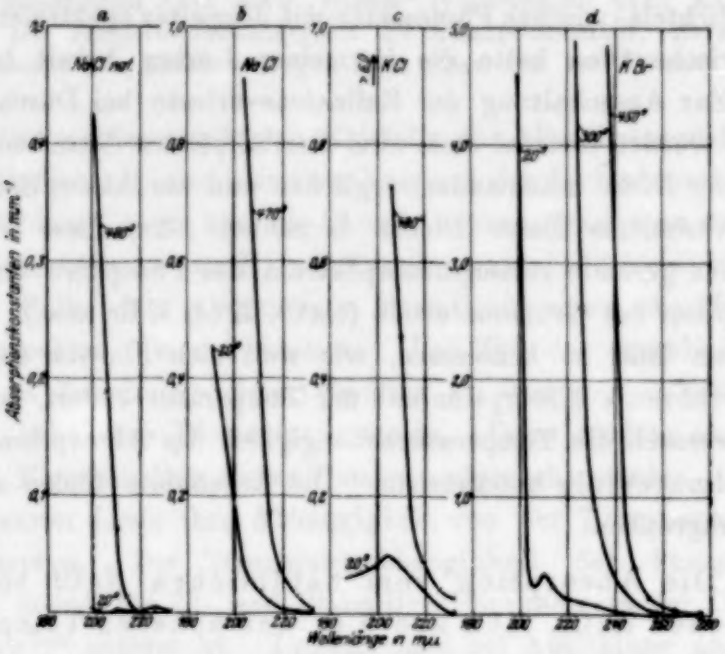


Fig. 1.

a
Natürliches NaCl.
Kristalldickendifferenz
(Δd) = 4,5 mm.
○ Zimmertemperatur,
× 460° C.

b
Synthetisches NaCl.
Kristall Nr. Fo. 11a.
Δd = 3,25 mm.
○ Zimmertemperatur,
× 470° C.

c
Synthetisches KCl.
Kristall Nr. 45.
Δd = 4,75 mm.
○ Zimmertemperatur,
× 480° C.

d
Synthetisches KBr (gereinigt).
Kristall Nr. v. M. 2.
Δd = 0,45 mm.
○ Zimmertemperatur,
× 450° C,
△ 300° C.

Diese Bande ist nach der Arbeit von Maslakowez** mit Sicherheit der gleichzeitigen Anwesenheit von NO_2- und NO_3-Ionen zuzuschreiben. Bei 480° C rückt die Absorption auch dieses Kristalles deutlich nach längeren Wellen vor, und hier gibt sich nun die Möglichkeit einer Entscheidung, ob das Vorrücken der bekannten Fremdbeimengung oder

* R. Hilsch, l. c.
** I. Maslakowez, ZS. f. Phys. **51**, 696, 1918.

der Absorption des Grundmaterials zuzuschreiben ist. Zu diesem Zwecke habe ich KCl-Kristalle mit absichtlich erhöhtem KNO_3-Zusatz (0,1 Gewichtsprozent KNO_3 zu 100 g KCl im Schmelzfluß) zwischen -193^0 und $+465^0$ C untersucht. Die Temperaturabhängigkeit dieser durch KNO_3-Zusatz hervorgerufenen Bande ist ganz geringfügig und zwischen Zimmertemperatur und 465^0 C fast zu vernachlässigen. Infolgedessen geht es nicht an, das Vorrücken der Absorptionsbande in Fig. 1 c der niedrigen, bei Zimmertemperatur beobachteten NO_3-Bande zuzuschreiben. Nimmt man hinzu, daß die Bande im KCl verhältnismäßig nicht stärker vorrückt als in dem bei Zimmertemperatur absorptionsfreien natürlichen NaCl (Fig. 1 a), so ist der Schluß wohl kaum von der Hand zu weisen, daß wir es in Fig. 1 c beim KCl auch mit dem Vorrücken der Eigenabsorption des KCl zu tun haben. Wie dem aber auch sei, auf jeden Fall zeigen die in diesem Paragraphen mitgeteilten Messungen, daß man bei höherer Temperatur die Absorption des „reinen" Kristalles keinesfalls vernachlässigen darf. Damit entfällt meßtechnisch zugleich die Möglichkeit, die Reflexionsverluste in der sonst bei Zimmertemperatur häufig benutzten Weise zu eliminieren, nämlich durch den Vergleich eines Phosphorkristalles mit einer durchsichtigen natürlichen NaCl-Platte beliebiger Dicke.

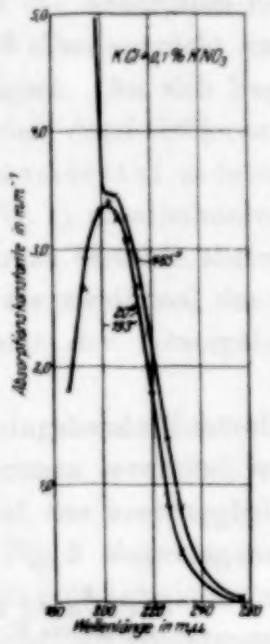


Fig. 2.
$KCl + 0{,}1\,\%\ KNO_3$.
Kristall Nr. 1110.
$d = 0{,}45$.
○ Zimmertemperatur,
× 465^0 C,
△ -193^0 C.

Das Absorptionsspektrum von KBr ist ebenfalls an Kristallen aus de Haënschen „garantiert reinen Reagenzien mit Analysenschein" hergestellt und untersucht worden. Es zeigt bei Zimmertemperatur ein kleines Maximum bei 210 mμ, das höchstwahrscheinlich einer noch unbekannten Beimengung zuzuschreiben ist. Herr von Meyern hat versucht, durch Ausfällen der Metalle und Umkristallisation dies Maximum zu beseitigen. Es ist jedoch nicht gelungen. Die in Fig. 1 d mit ○ eingezeichnete Kurve bezieht sich auf ein solches nachgereinigtes Präparat.

§ 4. Das Absorptionsspektrum dreier Alkalichloridphosphore mit Tl-Zusatz bei hohen Temperaturen. Die Fig. 3 zeigt zunächst mit ○ bei Zimmertemperatur ausgeführte Messungen an NaCl-, KCl- und RbCl-Phosphoren. Die Stücke entstammten denselben

Schmelzflussen, die seinerzeit Hilsch bei seiner Dissertation benutzt hatte. Die Messungen sind nur für das kurzwellige Maximum zwischen 190 und 200 mμ eingezeichnet worden. Gestalt und Lage des langwelligen Maximums bei etwa 250 mμ sind aus den Messungen von Hilsch und Lorenz bei tiefen und hohen Temperaturen zur Genüge bekannt. Meine Messungen bestätigen lediglich die ihrigen. Die Gestalt

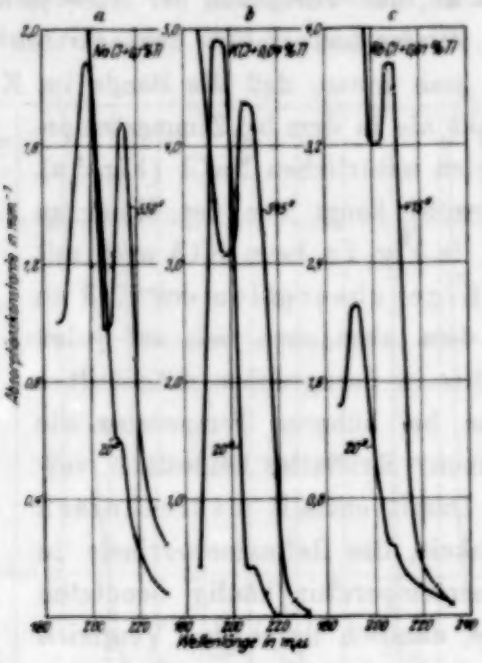


Fig. 3.

a	b	c
NaCl + 0,1 % Tl.	KCl + 0,04 % Tl	RbCl + 0,01 % Tl.
Kristall Nr. 57.	Kristall Nr. 42.	Kristall Nr. 53.
Δd = 0,81 mm.	Δd = 0,3 mm.	Δd = 0,33 mm.
○ Zimmertemperatur,	○ Zimmertemperatur,	○ Zimmertemperatur,
× 550° C.	× 545° C.	× 415° C.

der Banden und die Lage ihrer Maxima in Fig. 3 stimmt sehr befriedigend mit den früheren Messungen von Hilsch überein*. Alle drei Banden lassen deutlich das kleine, schon von Hilsch beobachtete Nebenmaximum bei etwa 210 mμ erkennen. Dieses Nebenmaximum hatte sich auch regel-

* Die Absolutwerte der Absorptionskonstanten zeigen einige Abweichungen gegen die Messungen von Hilsch, doch sind diese Abweichungen ohne Bedeutung, sie rühren lediglich daher, daß die Konzentrationen des Tl in den verschiedenen Teilen des Phosphorkristalls etwas verschieden sind. Eine demnächst erscheinende Arbeit von Koch wird Absolutwerte der Absorptionskonstanten bringen, die für genau bekannte, nachträglich durch chemische Analyse ermittelte Konzentrationen gelten. Die Konzentrationsangaben in dieser Arbeit (Gewichtsprozent Schwermetallzusatz zu 100 g von dem Alkalihalogen-Grundmaterial) beziehen sich noch ebenso wie bei Hilsch und Smakula auf Konzentrationen im Schmelzfluß und nicht im Kristall.

mäßig in allen weiteren hier im Institut hergestellten Tl-haltigen Alkalihalogenidphosphoren gefunden*.

Fig. 3 enthält dann weiter mit × die gleichen Absorptionsspektra bei hohen Temperaturen (550, 545 bzw. 415° C). Alle drei Messungen bei hoher Temperatur zeigen den gleichen einfachen Befund: Haupt- und Nebenbande haben bei hoher Temperatur ihre Rolle vertauscht. Das bei Zimmertemperatur nur eben angedeutete Nebenmaximum bei etwa 210 mμ ist zum Hauptmaximum geworden, das bei Zimmertemperatur vorhandene Hauptmaximum hingegen weitgehend rückgebildet. Wie weit diese Rückbildung geht, läßt sich leider nicht feststellen, weil die Absorption des Grundmaterials bei hoher Temperatur zu längeren Wellen vorrückt und sich der vom Tl-Zusatz herrührenden Bande unterlagert. An sich liegt ja der Gedanke nahe, die Absorption des Grundmaterials durch Differenzmessung zwischen Phosphor einerseits und Grundmaterial andererseits experimentell oder rechnerisch (mit Hilfe von Fig. 1) zu eliminieren. Ich habe diesen Weg gescheut, weil mir keine Gewähr zu bestehen schien, daß das Grundmaterial an und für sich allein und das zweitemal durch Tl-Ionen gestört, die gleiche Temperaturabhängigkeit der Absorption aufweist.

Selbstverständlich wurde in allen Fällen durch eingehende Kontrolle festgestellt, daß der Einfluß der Temperatur vollkommen reversibel ist; bei Rückkehr auf Zimmertemperatur wurde jedesmal das ursprüngliche Absorptionsspektrum reproduziert. Außer den in Fig. 3 eingetragenen Messungen habe ich auch Messungen bei Zwischentemperaturen ausgeführt. Sie sind der Übersichtlichkeit halber nicht mit eingetragen. Doch zeigen diese Messungen eindeutig, daß bei steigender Temperatur tatsächlich das Nebenmaximum in die Höhe geht, und nicht etwa nur eine Verschiebung des bei Zimmertemperatur vorhandenen Maximums nach längeren Wellen erfolgt.

§ 5. Das Absorptionsspektrum eines Pb-haltigen KCl-Phosphors bei hoher Temperatur. Die Meßergebnisse sind in Fig. 4 zusammengestellt. Bei KCl mit Pb-Ionen-Zusatz ist sowohl bei Zimmertemperatur wie auch bei 545° C nur je ein Maximum zu erkennen. Bei 193 bzw. bei 206 mμ. Ohne die Beobachtungen des vorigen Paragraphen würde man sicher an eine kontinuierliche Verschiebung des Maximums mit steigender Temperatur denken, doch trifft diese Auffassung nicht zu;

* Zum Beispiel in den Messungen von Frl. Arsenjewa, die demnächst erscheinen.

wir müssen auch hier eine Rückbildung des bei 196 mμ gelegenen Maximums annehmen, die mit dem Entstehen einer neuen Bande bei 206 mμ verknüpft ist. Das zeigt eine bei einer Zwischentemperatur von 460° C ausgeführte Messung, deren Beobachtungspunkte der Übersichtlichkeit halber nicht mit hineingezeichnet sind.

§ 6. KBr-Phosphore mit Tl- und Pb-Zusatz bei hohen Temperaturen. Ein Blick auf Fig. 1 d zeigt, daß Beobachtungen in den Bromiden von vornherein nur wenig Erfolg versprechen, da die Eigenabsorption des Kaliumbromids zu schnell mit steigender Temperatur vorrückt. Dem entsprachen die Beobachtungen an diesen Phosphoren. Schon bei einer Temperatur von 300° C war bei beiden Phosphoren bei einer Wellenlänge von 226 mμ die Grenze der Meßbarkeit erreicht. Bei dem folgenden Meßpunkt, bei 219 mμ, war die Absorption sicher größer als $k = 7\,\mathrm{mm}^{-1}$. Trotzdem dürften diese Messungen nicht vergeblich gemacht sein, denn sie führen bei dem Pb-haltigen Phosphor zu einer bemerkenswerten Feststellung: Die Lage der Beobachtungspunkte bei 226 mμ fällt bei Zimmertemperatur und 300° C zusammen. Diese Beobachtung ist vollkommen sichergestellt und auch noch einmal durch eine Kontrollmessung von Smakula bestätigt. Dieses Zusammenfallen der Beobachtungspunkte schließt aber die Möglichkeit aus, daß sich bei hoher Temperatur einfach die nach langen Wellen vorgerückte Absorption des Grundmaterials der vom Blei herrührenden Doppelbande* unterlagert. Es muß zum mindesten die langwellige Komponente der Doppelbande mit einem Maximum bei 223 mμ durch die Erwärmung stark an Höhe eingebüßt haben. Das

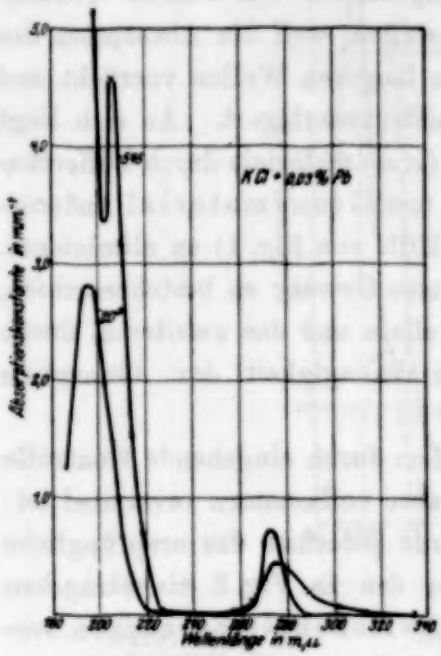


Fig. 4.
KCl + 0,03 % Pb.
Kristall Nr. Fo. 16.
$\Delta d = 0{,}3$ mm.
○ Zimmertemperatur,
× 545° C.

* Es ist schon mehrfach darauf hingewiesen, daß die durch Pb-Zusatz in KBr erzeugte Bande nicht einheitlich ist, wie das nach den ersten Beobachtungen von Hilsch (ZS. f. Phys. **44**, 860, 1927) den Anschein hatte. Der oben in Fig. 5 b bei 209 mμ angedeutete Höcker ist inzwischen so regelmäßig beobachtet worden, daß an seiner Realität nicht länger gezweifelt werden kann.

zeigt dann aber, daß die Verhältnisse hier bei den Bromidphosphoren anders liegen als bei den in § 4 und 5 behandelten Chloriden, und man muß sich ja davor hüten, die einfachen an den Chloriden gefundenen Ergebnisse zu verallgemeinern. Die Phosphorbanden haben offenbar individuelle Temperatureigenschaften. Dies zeigen uns weiterhin die im § 7 folgenden Beobachtungen an Ag-haltigen Phosphoren.

§ 7. Der NaCl-Phosphor mit Ag-Zusatz. Bei den Ag-haltigen Phosphoren hat Smakula* ebenso wie bei den Cu-haltigen Phosphoren nur eine Bande beschrieben, und zwar mit einem Maximum bei 210 mμ.

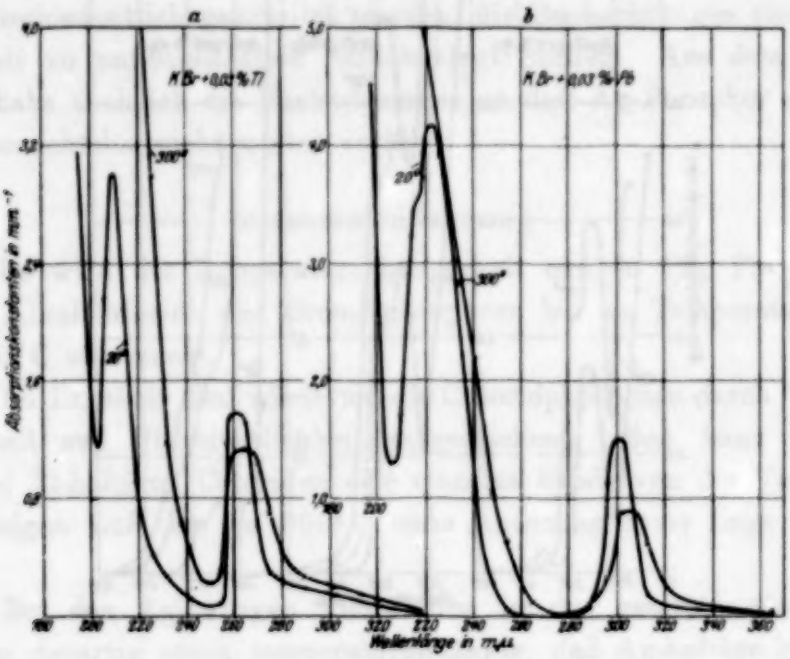


Fig. 5.

a
KBr + 0,03 % Tl.
Kristall Nr. Fo. 17.
Δd = 0,28 mm.
○ Zimmertemperatur,
× 300° C.

b
KBr + 0,03 % Pb.
Kristall Nr. Koch 7.
Δd = 0,3 mm.
○ Zimmertemperatur,
× 300° C.

Diese Bande ist jedoch in Wirklichkeit ebenso wie die beim Cu-Phosphor nicht einheitlich, sie besteht mindestens aus zwei Teilbanden. Das sieht man schon aus den von Smakula angegebenen Beobachtungspunkten bei den Wellenlängen von 214 und 219 mμ. Smakula hat den Kurvenzug zwischen diesen beiden Punkten hindurchgezeichnet, richtiger ist jedoch wohl, den Kurven direkt einen Wendepunkt zu geben, wie das in Fig. 6a und 6b in den beiden mit ○ dargestellten Kurven geschehen ist. Das mit diesem Wendepunkt angedeutete Nebenmaximum ist stets bei Zimmer-

* A. Smakula, l. c.

temperatur vorhanden, wenn auch nicht immer so ausgeprägt wie in den in Fig. 6 abgedruckten Beispielen. Der Beobachtungspunkt bei 193 mμ liegt so tief, daß er auf einen neuen Wendepunkt der Kurve hinweist. Auch das zeigt sich schon deutlich in allen Messungen Smakulas. Bei Abkühlung auf — 193° C geht die Gesamtabsorption stark zurück, man erhält den in Fig. 6a mit × dargestellten Verlauf. Ohne Messungen bei einer Zwischentemperatur kann man nicht angeben, wie diese Absorptionskurve aus den bei Zimmertemperatur vorhandenen nicht aufgespaltenen

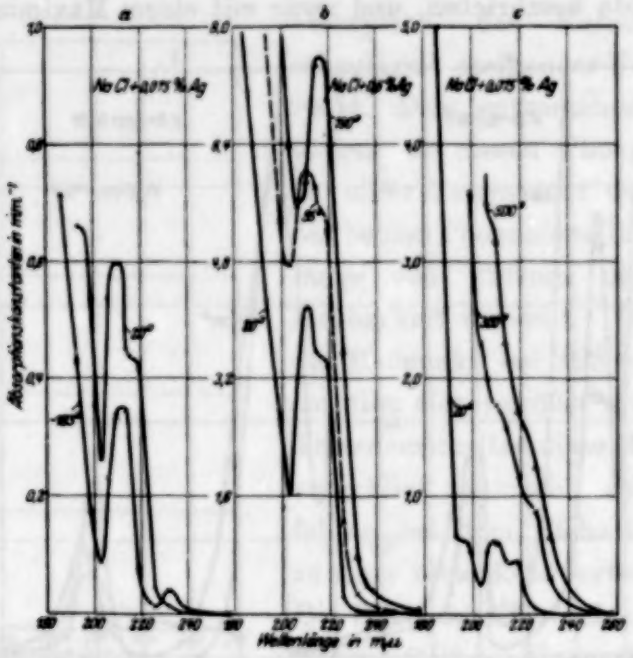


Fig. 6.

a
NaCl + 0,075% Ag.
Kristall Nr. Fo. 11.
d = 2,8 mm.
○ Zimmertemperatur,
× — 193° C.

b
NaCl + 0,6% Ag.
Kristall Nr. Fo. 12.
d = 0,37 mm.
○ Zimmertemperatur,
× 95° C,
△ 190° C.

c
NaCl + 0,075% Ag.
Kristall Nr. Fo. 11.
d = 0,85 mm.
○ Zimmertemperatur,
× 300° C.
△ 200° C.

Teilbanden entsteht. Ein kleines, bei etwa 232 mμ nur durch einen Beobachtungspunkt angedeutetes Nebenmaximum bei tiefer Temperatur dürfte reell sein. Denn es findet sich auch in unveröffentlichten Messungen, die Hilsch und Mac Mahon bei tiefer Temperatur unternommen haben. Der Einfluß höherer Temperatur wurde bei einem Phosphor höherer Konzentration untersucht, die Messungen finden sich in Fig. 6b eingetragen. Die Gesamtabsorption der Doppelbande steigt mit wachsender Temperatur, und zwar unter bevorzugter Ausbildung der langwelligen Komponente. Es war nicht möglich, die Messungen über 200° C auszudehnen, da die Absorptionskonstanten zu große Werte er-

reichten. Der naheliegende Ausweg, Phosphore mit geringerem Ag-Zusatz zu benutzen, führte ebenfalls nicht weiter. Das Spektrum verliert bei steigender Temperatur rasch an Struktur (Fig. 6c). Es verbleibt im wesentlichen ein kontinuierlicher Anstieg mit einigen Wendepunkten. Das Spektrum verhält sich in ähnlicher Weise, wie wenn man dem NaCl-Phosphor bei Zimmertemperatur steigende Mengen von Ag zusetzt. Die Verhältnisse bei dem Ag-haltigen Phosphor liegen offenbar viel verwickelter als bei den Tl- und Pb-haltigen Phosphoren. Es ist über die Ag-haltigen Phosphore seit Smakulas Dissertation hier im Institut schon verschiedentlich gearbeitet worden, die Beobachtungen sind immer wieder als zu unübersichtlich zurückgelegt worden. Aus dem gleichen Grunde habe auch ich die Beobachtungen an dem Ag-Phosphor als einstweilen aussichtslos nicht weiter verfolgt.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Temperaturabhängigkeit einiger Tl-, Pb- und Ag-haltiger Alkalichlorid- und Bromidphosphore bis zu Temperaturen von etwa 550° C untersucht.

2. Im Ergebnis sind wiederum die Chloridphosphore durch besondere Einfachheit und Übersichtlichkeit ausgezeichnet. Man kann beispielsweise bei Tl-haltigen Chloriden eine einzelne Bande von der Temperatur der flüssigen Luft bis zu 550° C ohne Änderung ihrer Lage verfolgen (Fig. 3).

3. Bei den Ag-haltigen Phosphoren ist das gesamte Absorptionsspektrum derartig stark temperaturabhängig, daß Ag-haltige Phosphore bei der Zuordnung der einzelnen Banden zu bestimmten Trägern besondere Schwierigkeiten bereiten dürften*.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für viele wertvolle Ratschläge danke ich Herrn Prof. Pohl herzlichst, ebenso dafür, daß er mir durch die freundliche Aufnahme in seinem Institut die Möglichkeit zu einer wissenschaftlichen Arbeit in Göttingen gegeben hat. Den Herren Dr. Flechsig und Dr. Hilsch danke ich für ihr bereitwilliges Entgegenkommen und freundliche Hilfe.

Göttingen, I. Phys. Institut der Universität, den 3. Juni 1929.

* Vgl. die anregenden Arbeiten von Fromherz und Menschick, ZS. f. phys. Chem. **3**, 1, 1929.

Über die Beeinflussung der Umwandlungspunkte von Eisen und Stahl durch Verformung.

Von **F. Sauerwald** und **Th. Sperling** in Breslau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1929.)

Durch Verformung werden die Umwandlungspunkte A_3 und Ac_1 von Eisen und Stahl beeinflußt.

Wir hatten uns bereits früher* mit der Beeinflussung von Phasenumwandlungspunkten durch Verformung beschäftigt. Diese Beeinflussung ist nach zwei verschiedenen Richtungen hin denkbar. Wenn in dem betreffenden Körper infolge der Verformung Vorgänge verlaufen, die ihn in einen metastabilen Zustand gegenüber dem Normalzustand versetzen, so folgt allgemein, z. B. aus der Erhöhung des Dampfdruckes, die damit verbunden ist, daß die Temperatur der Umwandlung der metastabilen Phase in eine andere Phase verschoben werden muß. Wieviel diese Verschiebung der Gleichgewichtstemperaturen ausmacht, steht natürlich zunächst ganz dahin. Unsere früheren Versuche über die Umwandlungspunkte waren in erster Linie dazu bestimmt, den Unterschied der Pseudogleichgewichtstemperaturen der metastabilen Phase gegenüber den Gleichgewichtstemperaturen der stabilen Phase festzustellen.

Näherliegend als eine Verschiebung der Gleichgewichtstemperaturen erscheint jedoch zunächst eine Beeinflussung der Umwandlungs-Geschwindigkeiten (Kernzahl und Kristallisationsgeschwindigkeit) bei Phasenänderungen durch Verformungsvorgänge. Diese Beeinflussung der Umwandlungsgeschwindigkeit wird sich am leichtesten dort demonstrieren lassen, wo leicht Unterkühlungen oder Überhitzungen, d. h. Hystereseerscheinungen, eintreten. Daraufhin studierten wir erneut die Beeinflussung der Umwandlung beim Perlitpunkt und die beim A_3-Punkt von Stahl und Eisen.

Unsere früheren Versuche hatten bei den Umwandlungen, welche weiter von der Raumtemperatur entfernt sind, darunter gelitten, daß wir nicht immer sicher waren, ob die bei Raumtemperatur durchgeführte Verformung und die dabei auftretende Verfestigung nach der Erhitzung bis zum Umwandlungspunkt infolge von Entfestigungserscheinungen sich überhaupt noch geltend machen könnten.

---

* F. Sauerwald, H. Patalong und H. Rathke, ZS. f. Phys. **41**, 355, 1927.

Wir gingen deshalb nunmehr so vor, daß wir die Erhitzungs- und Abkühlungskurven während der Verformung selbst aufnahmen. Die Untersuchungen wurden durchgeführt an einem perlitischen Stahl und an einem Kruppschen Weicheisen. Es wurden Rundstäbe von 15 mm Durchmesser in einem Ofen in einer Zerreißmaschine dem Zerreißversuch unterworfen. In der Mitte erhielten die Versuchsstähle ein Loch von 3 mm Durchmesser, welches die Lötstelle des Thermoelementes aufnahm. Dieses Loch war 10 mm tief, so daß die Temperaturen gut gemessen werden konnten. Diese Anordnung hatte den Vorteil, daß die Einschnürung der Stäbe an der Bohrung erfolgte, in der gleichzeitig die Temperatur gemessen wurde,

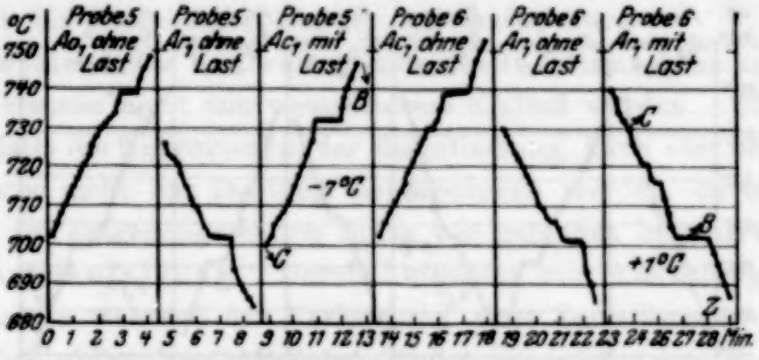


Fig. 1. Beeinflussung von A_1 durch Verformung.
C = Beginn der Belastung. B = Bruch der Probe.

so daß die stärkste Verformung sich bei der Messung der Umwandlungstemperaturen auswirken konnte. Natürlich wurde die Lötstelle des Thermoelementes besonders befestigt und isoliert. Auch wurde darauf gesehen, daß das Thermoelement sich bei der Dehnung der Probe genügend verschieben konnte. Es wurde nun jedesmal vor dem Hauptversuch eine Erhitzungs- und Abkühlungskurve ohne Verformung vorgenommen, um die Vergleichszahlen für die Umwandlungstemperatur unter den gleichen Bedingungen zu erhalten. Dabei wurden die Erhitzungsgeschwindigkeiten und auch die Verformungsgeschwindigkeiten jeweils gleich gehalten, um ein Bild von der Reproduzierbarkeit der Versuche zu bekommen. In den Fig. 1 und 2 ist je ein Beispiel für die Kurven wiedergegeben, und in Tabelle 1 sind die gesamten Versuchsergebnisse eingetragen.

Das allgemeine Versuchsergebnis ist folgendes: Der Perlitpunkt wird bei der Erhitzung durch Verformung erheblich zu tieferen Temperaturen verschoben, bei der Abkühlung jedoch nicht mehr, als die Fehlergrenze der Bestimmung ausmacht, erhöht. Der A_3-Punkt des Eisens wird durch Verformung bei Erhitzung und Abkühlung in ziemlich derselben Weise recht erheblich erniedrigt bzw. erhöht.

Diese Ergebnisse sind keineswegs einfach zu deuten. Die untersuchten Umwandlungen haben zum Teil verschiedenen Charakter:

1. Bei Ac_1 bildet sich aus zwei Kristallarten eine dritte.
2. Bei Ar_1 zerfällt eine Kristallart zu zwei anderen.
3. Bei A_3 bildet sich eine Kristallart aus einer anderen.

Im Fall 2 und 3 könnte, solange man nur die Umwandlungsgeschwindigkeiten im Auge hat, die Verformung vor allem einen Anreiz zur Kernbildung geben und so die Hysterese verkleinern. Im Fall 1 wird außerdem der Umsatz zwischen den reagierenden Kristallarten durch Verformung befördert werden, ebenso wie durch Umrühren der Umsatz

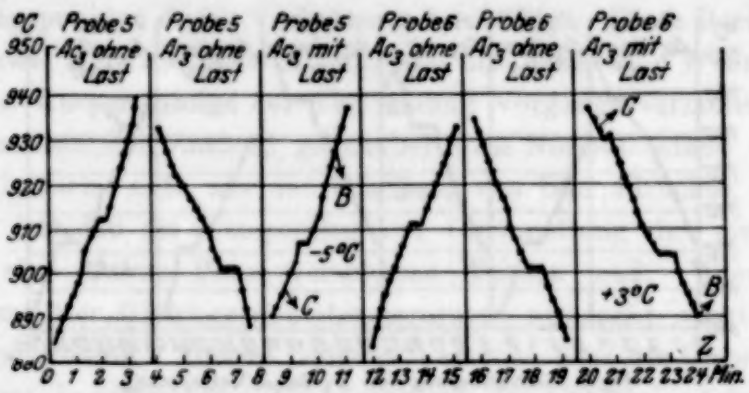


Fig. 2. Beeinflussung von A_3 durch Verformung.
C = Beginn der Belastung. B = Bruch der Probe.

bei Gegenwart flüssiger Phasen erhöht wird. Diesen Erwartungen gegenüber bleibt bemerkenswert, daß der Fall 2 (Ar_1) eine Sonderstellung in der Beeinflußbarkeit durch Verformung einzunehmen scheint und die Effekte 1 und 3 (Ac_1 und A_3) einander stärker ähneln.

Der in einem Versuch ermittelte Einfluß der Variation der Verformungs- und Erhitzungsgeschwindigkeit ist normal. Wir müssen uns vorläufig mit der Feststellung dieser Tatsachen begnügen und müssen

Tabelle 1.

Geschwindigkeit der Maschine 400 Umdrehungen pro Minute.
Heizstrom 4 Amp.

Ac_1	ohne Verformung	739°, Erniedrigung	6°, 7°, 7°, 8°
Ar_1	„ „	702°, Erhöhung	0°, 1°, 1°, 0°
Ac_3	„ „	912°, Erniedrigung	5°, 2°, 5°
Ar_3	„ „	901°, Erhöhung	6°, 2°, 3°

Geschwindigkeit der Maschine 280 Umdrehungen pro Minute.
Heizstrom 2 Amp.

Ac_1 ohne Verformung 728°, Erniedrigung . . . 5°

die Frage offenlassen, inwieweit auch bei diesen Versuchen nicht nur eine Beeinflussung der Geschwindigkeiten der Umwandlung, sondern auch der Gleichgewichtstemperaturen vorliegt. Unter Umständen führt die Überlagerung beider Effekte zu den von uns festgestellten Tatsachen. Daß die Temperaturen der Umwandlung durch Verformung bei Erhitzung und Abkühlung nicht symmetrisch beeinflußt werden brauchen, kann auch damit zusammenhängen, daß die z. B. von Ruer und Goerens* festgestellten Gleichgewichtstemperaturen nicht symmetrisch zu den bei denselben Abkühlungs- und Erhitzungsgeschwindigkeiten gefundenen Umwandlungspunkten liegen. Bei unserem Perlitstahl könnte infolge der Beimengungen diese Unsymmetrie noch vergrößert sein, so daß eventuell auch damit die Besonderheit bei Ar_1 zu deuten wäre.

Die während der Verformung entwickelte Wärme kann auf den Verlauf der Versuche nicht von wesentlichem Einfluß werden. Sie verstärkt zwar ebenfalls die Unsymmetrie der Beeinflussung, kann aber bezüglich des Perlitpunktes nicht zur Deutung herangezogen werden, da sie die Unsymmetrie im entgegengesetzten Sinne wie gefunden befördert.

Zusammenfassung. Durch Aufnahme von Abkühlungs- und Erhitzungskurven während der Verformung eines Zerreißstabes wurde festgestellt, daß unter den gegebenen Bedingungen Ac_1 um 7° zu tieferen Temperaturen, Ac_3 ebenso um 4°, Ar_3 um 4° zu höheren Temperaturen verschoben wird. Ar_1 erscheint höchstens in der Größenordnung von 1° verschiebbar. Diese Verkleinerung der Hysterese durch Verformung wurde in erster Linie bedingt angesehen durch die Beeinflussung der Umwandlungsgeschwindigkeiten durch Verformung. Dagegen muß die Frage offengelassen werden, ob bei den beobachteten Effekten auch eine Beeinflussung der thermodynamischen Funktionen durch Verformung gesehen werden kann.

Breslau, Lehrstuhl für Metallkunde der Techn. Hochschule.

* Ferrum 1916/17, S. 161.

Ein neues Spektrum der gasförmigen Alkalihalogenide und seine Deutung*.

Von **K. Sommermeyer** in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1929.)

Literatur und Ziel der Arbeit.

In der von Franck** und seinen Mitarbeitern benutzten Terminologie werden als Ionenmoleküle solche Moleküle bezeichnet, die bei einer in bezug auf das Elektronensystem des Normalzustandes adiabatisch durchgeführten Verstärkung der Schwingungsenergie bei genügender Energiezufuhr schließlich in positive und negative Ionen dissoziieren. Atommoleküle hingegen sind nach dieser Bezeichnungsweise dadurch gekennzeichnet, daß sie bei einer ebenso ausgeführten Trennung des Moleküls in Atome zerfallen. Nach Herzberg*** und Heitler**** muß man bei den Atommolekülen zwei Untergruppen unterscheiden. Bei der ersteren tritt bei adiabatischer Auseinanderführung ein Zerfall in normale Atome auf, bei letzterer ein Zerfall in normale und angeregte Atome. Nach Hund† jedoch ist das Kriterium der adiabatischen Zerlegungen dann nicht eindeutig, wenn diese Art der Dissoziation mehr Energie erfordert als die Dissoziation durch einen Elektronensprung nach einem anderen Elektronenzustand, so daß sich also die Potentialkurven dieses Elektronenzustandes und des Normalzustandes schneiden. Denn dann wird in diesem Schnittpunkt die Zuordnung des Moleküls zu den Elektronenzuständen zweideutig und das Molekül kann dort bei Vergrößerung der Schwingungsenergie in den energetisch tiefer liegenden Elektronenzustand übergehen. Ferner ist experimentell eine adiabatische Zerlegung durch Lichtabsorption nicht direkt durchführbar, da nur bei Molekülen, die ein Dipolelement haben, die Schwingungsenergie ohne Elektronensprung vergrößert werden kann und auch diese bekanntlich nur um Beträge, die klein sind gegenüber der Dissoziationsarbeit. Daher wird in praxi ein Kriterium benutzt, das indirekt Schlüsse auf die adia-

* Göttinger Dissertation.

** J. Franck, H. Kuhn und C. Rollefson, ZS. f. Phys. **43**, 155, 1927; J. Franck und H. Kuhn, ebenda **43**, 164, 1927.

*** G. Herzberg, Ann. d. Phys. **86**, 189, 1928.

**** W. Heitler und G. Herzberg, ZS. f. Phys. **53**, 52, 1929.

† Hund, ebenda **42**, 93, 1927.

batische Zerlegung gestattet und überdies eindeutig zu sein scheint. Man stellt durch Einordnung der Elektronenbandenspektra die Reihe der Schwingungsquanten des tiefsten Elektronenniveaus des Moleküls fest. Läßt sie sich bis über den Schnittpunkt der Potentialkurven verfolgen, so ist trotz der nach Hund möglichen Gabelung immer festzustellen, welche Kantenfolge der Fortsetzung des Systems der Schwingungsquanten des tiefsten Elektronenzustandes entspricht. Diese Reihe wird bis zur Konvergenz verfolgt und ergibt dann nach der üblichen Methode eine eindeutige Klassifizierung, auch wenn eine Gabelung vorliegt. Läßt sich, wie es meistens der Fall ist, das System der Grundschwingungsquanten nicht so weit verfolgen, so genügt die Feststellung der Gesetzmäßigkeit der Reihe, um eine Extrapolation zur Konvergenz (in der Art von Birge und Sponer*) zu gestatten. Naturgemäß ist auch hierzu notwendig, daß man aus experimentellen Daten die Werte für eine genügende Anzahl von Grundschwingungsquanten entnehmen kann. Bei den Alkalihalogeniden in Gasform fehlte nach den bisherigen Untersuchungen die Kenntnis der Größe der Grundschwingungsquanten. Ihre Einordnung als Ionenmoleküle geschah nach Franck, Kuhn und Rollefson** bisher aus Schlüssen, die aus dem Verhalten des festen Körpers gezogen wurden, und aus der Tatsache, daß bei ihnen eine Dissoziation in normale Atome zusammen mit einem Elektronensprung zu erzielen ist, während bei den damals untersuchten Atommolekülen zusammen mit einem Elektronensprung nur eine Zerlegung in normale und angeregte Atome stattfindet. Wir wissen jetzt nach Herzberg und Heitler***, daß Atommoleküle der zweiten Untergruppe auch eine photochemische Dissoziation in normale Atome zulassen können. Somit kann man nur sagen, daß ein Fehlen dieser photochemischen Dissoziationsstufe gegen Ionenmoleküle sprechen würde, dagegen ihr Auftreten nicht zur eindeutigen Klassifizierung als Ionenmoleküle genügt. Wenn man auch bei den gasförmigen Alkalihalogeniden nach ihrem gesamten Verhalten wohl kaum an ihrer Einordnung unter die Ionenmoleküle zweifeln kann, so ist es doch für die Frage, ob sich prinzipiell die Nomenklatur Ionenmoleküle-Atommoleküle bewährt, wichtig zu untersuchen, wie das System der Grundschwingungsquanten der Alkalihalogenide aussieht. Die folgende Arbeit liefert die experimentelle Festlegung einer größeren Zahl von Grundschwingungsquanten der meisten Alkalihalogenide und einen Vergleich der ge-

* R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 260, 1926.
** Franck, Kuhn und Rollefson, l. c.
*** W. Heitler und G. Herzberg, l. c.

messenen Werte mit denen, die theoretisch für Ionenmoleküle zu erwarten sind.

Emissionsspektren der gasförmigen Alkalihalogenide sind bis jetzt nach den Angaben in der spektroskopischen Literatur nirgends gefunden worden. Die kontinuierlichen Absorptionsspektren dieser Dämpfe haben v. Angerer und Müller, Müller, Franck, Kuhn und Rollefson* untersucht. Die Spektren beginnen an der Grenze des Sichtbaren und erstrecken sich ins Ultraviolette. Man hat sie dort bis etwa 2200 Å verfolgt. Sie reichen jedoch noch weiter nach kurzen Wellenlängen hin Die Kontinua haben in dem untersuchten Gebiet teils ein, teils zwei Maxima. Beim NaJ wird auch der Anstieg zu einem dritten Maximum beobachtet. Bei Erhöhung von Dampfdruck und Temperatur verbreitern sich diese Maxima sehr rasch, so daß die Grenze der Spektren nach dem Sichtbaren vorrückt. Zu einer Deutung der Spektren kommt man auf Grund der Lage der Anzahl und der Abstände der Maxima. Sie geschieht folgendermaßen: Dem langwelligsten Maximum entspricht, wie schon erwähnt, eine maximale Wahrscheinlichkeit für den Zerfall der Moleküle in neutrale Atome mit großer kinetischer Energie, das folgende Maximum bedeutet einen solchen Zerfall in ein neutrales Alkaliatom und ein angeregtes Halogenatom, das Weitere einen solchen Zerfall in ein angeregtes Alkaliatom und ein normales Halogenatom**. Infolge dieser Elektronensprünge dissoziieren also die Moleküle in der Regel in Atome mit beträchtlicher kinetischer Energie. Diese Tatsache versteht man leicht mit Hilfe der Franck-Condonschen*** Betrachtungsweise. Da wir später in der Arbeit oft von ihr Gebrauch machen werden, sei hier an ihre wesentlichsten Züge ausführlicher erinnert, als es zur Erklärung der Kontinua der gasförmigen Alkalihalogenide notwendig wäre. Die Franck-Condonschen Betrachtungen behandeln die Übertragung von Schwingungsenergie bei Elektronenübergängen von Molekülen. Es wird dabei von der Annahme ausgegangen, daß die Elektronenübergänge so rasch erfolgen, daß sich die Abstände der Atome des Moleküls während

* E. v. Angerer und L. A. Müller, Phys. ZS. **26**, 643, 1925; L. A. Müller, Ann. d. Phys. **82**, 39, 1927; J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson, ZS. f. Phys. **43**, 155, 1927.

** Herr Schmidt-Ott ist zurzeit im hiesigen Institut damit beschäftigt, die Absorption der gasförmigen Alkalihalogenide im ferneren Ultraviolett zu untersuchen. Er hat bisher beim CsJ drei weitere Maxima gefunden. Man kann sie eindeutig CsJ*, Cs*J und Cs*J* zuordnen.

*** J. Franck, Transact. Faraday Soc. **21**, Teil 3, 1925; E. Condon, Phys. Rev. **28**, 1182, 1926.

der Übergangszeit praktisch nicht ändern. Weiter werden bei schwingenden Molekülen die meisten Elektronenübergänge einen Kernabstand antreffen, bei denen dieselben weit von der Ruhelage des Moleküls entfernt sind, da bei den Umkehrpunkten ihre relativen Geschwindigkeiten klein sind. Man denke sich nun die potentiellen Energien des Moleküls im Grundzustand und im angeregten Zustand als Funktionen des Atomzustandes r übereinander aufgetragen. Dann sind, wie aus oben Gesagtem folgt, die Übergänge von den Elektronenniveaus der einen gequantelten Potentialkurve zu denjenigen Schwingungsniveaus der anderen sehr wahrscheinlich, deren Umkehrpunkte in der Figur senkrecht übereinander liegen. Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Schwingungsniveaus der Elektronenzustände, oder anders ausgedrückt, die Übertragung von Schwingungsenergie bei Elektronensprüngen ist also durch die relative Lage der Potentialkurven der Elektronenzustände gegeben. Wenn speziell der obere Zustand erheblich lockerer als der untere gebunden ist und das Minimum der oberen Potentialkurve bei erheblich größeren Atomabständen liegt als das der unteren, wird, wie man leicht einsieht, bei einem Elektronensprung von einem wenig schwingenden unteren Zustand zum oberen Zustand den Atomen viel kinetische Energie übertragen. Derartige Verhältnisse liegen offenbar bei den gasförmigen Alkalihalogeniden vor. Infolge der in Frage kommenden Elektronensprünge ist hier die Auflockerung der Bindung so stark, daß die übertragene kinetische Energie die Dissoziationsenergie des betreffenden Elektronenzustandes sogar erheblich überwiegt, und daß daher das Molekül in Atom mit beträchtlicher kinetischer Energie zerfällt. Diese starke Auflockerung der Bindung wird auf folgende Weise erklärt: Im Grundzustand des Moleküls schwingen Ionen gegeneinander. Die Bindungskräfte sind wahrscheinlich fast ausschließlich Coulombscher Natur. Durch die Elektronensprünge wird jedoch ein Elektron des Anions zum Kation hinüberbefördert. Mithin fallen in den angeregten Zuständen die Coulombschen Kräfte praktisch fort. Die bindenden Kräfte, die in den höheren Elektronenzuständen zwischen den Atomen auftreten, können also nur durch gemeinsame Elektronen oder durch Polarisation der Atome hervorgerufen sein. Letztere würden etwa den van der Waalsschen Kräften entsprechen. Da der experimentelle Befund zeigt, daß die Bindung der angeregten Zustände sehr locker ist, werden wir folgern, daß echte homöopolare Bindungen mit gemeinschaftlichen Elektronen nicht vorhanden sind, vielmehr nur van der Waalssche Bindung besteht. Die große Änderung der Stärke der Bindungen beim Übergang in die genannten Anregungszustände

läßt es verständlich erscheinen, daß nur Übergänge in das Kontinuum bisher gefunden sind. Andererseits berechnen sich aus der langwelligen Grenze der Kontinua Werte, die sehr gut mit den Dissoziationsarbeiten in normale Atome übereinstimmen. Daher sollte die Bandenkonvergenzstelle nur wenig jenseits der bisher beobachteten langwelligen Grenze des Kontinuums zu suchen sein. Deshalb erschien der Versuch nicht aussichtslos, durch Erhöhung von Dampfdruck und Temperatur diese Grenze weiter nach dem Sichtbaren vorzuschieben, um so vielleicht die Bandenkonvergenzstelle der Beobachtung zugänglich zu machen. In der Tat ergaben die Beobachtungen, über die schon eine vorläufige Mitteilung* erschienen ist, das Vorhandensein einer Struktur an der langwelligen Grenze der Spektren. Die gleiche Struktur ist dann von Beutler und Josephy** bei Untersuchungen über Chemilumineszenz der Reaktion Alkali + Halogen in Emission beobachtet worden. Wir gehen weiter unten näher darauf ein.

I. Der allgemeine Charakter der neuen Spektren und seine Deutung.

Die Salze wurden durchweg in evakuierten Quarzrohren untersucht, in welche die Alkalisalze unter dauernden Pumpen hineindestilliert wurden. Als Lichtquelle diente meist eine Wolfram-Punktlampe, die ein reines, kontinuierliches Spektrum genügender Stärke ergibt. Die Temperaturen, denen die Salzdämpfe enthaltenden Absorptionsrohre ausgesetzt wurden, konnten durch Anwendung eines Platinofens bis etwa 1100° C gesteigert werden.

Zunächst wurde CsJ untersucht. Versuche mit einem Quarzrohr von 6 cm Länge waren erfolglos. Darauf wurde ein solches von 17 cm Länge gebraucht. Bei der Benutzung dieses langen Rohres kam wirklich an der erwarteten Stelle des Spektrums eine feinere Struktur des Kontinuums zum Vorschein. Sie hat jedoch einen anderen Charakter als die zunächst erwarteten Banden und Bandenkonvergenzstellen. Gefunden wurde eine regelmäßige Folge von Intensitätsminima, die etwa aussehen wie stark diffuse Banden ohne Kanten. Am Ende des kontinuierlichen Absorptionsspektrums sind immer etwa 3 bis 10 Glieder dieser Folge sichtbar. Steigert man die Versuchstemperatur und damit auch den

* K. Sommermeyer, Naturwiss. **16**, 653, 1928.
** H. Beutler und B. Josephy, ZS. f. Phys. **53**, 747, 1929.

Dampfdruck des Salzes, so erscheinen auf der langwelligen Seite neue Glieder der Bandenfolge, während die Grenze des Kontinuums ebenfalls nach langen Wellen vorrückt. Vermindert man die Temperatur, so verschwinden die langwelligsten Banden, während nunmehr bis ins Ultraviolette hinein ein kurzwelliger Teil des Bandenzuges sich messen läßt. Die Banden treten auch in dem Gebiet auf, in dem man mit kurzen Rohren nur kontinuierliche Spektren bekommt (in den erwähnten früheren Untersuchungen wurde nur mit kleiner Schichtdicke gearbeitet). Die Bandenfolge läßt sich auf die soeben beschriebene Weise über mehrere 100 Å verfolgen. Im Ultravioletten hat sie jedoch eine scharfe Grenze. Die Folge bricht dort an einer bestimmten Stelle ab. Eine Ausmessung der Aufnahmen ergibt, daß die Abstände der Banden nach dem Sichtbaren hin konvergieren. Aus dieser Tatsache wird man folgern, daß sie den Schwingungsquanten des Grundzustandes entsprechen, während von einer Struktur, die durch diskontinuierliche Verteilung von Schwingungsniveaus des Anregungszustandes entstehen müßten, nichts zu finden ist. Die einfachste Deutung ist diese: durch die hohe Temperatur ist eine größere Anzahl diskreter Schwingungszustände des Grundzustandes vorhanden. Diesen diskreten Ausgangsniveaus für die Lichtabsorption stehen Endniveaus gegenüber, die entweder kontinuierlich verteilt sind oder, was nach obigem wahrscheinlicher ist, so dicht beieinander liegen, daß sie nicht zu einer auflösbaren Struktur Veranlassung geben. Die gesamte Erstreckung des für dieses Spektrum in Frage kommenden Anregungsgebietes ist so klein, daß sie die durch die Verteilung der Grundniveaus bedingte Struktur nicht zu verwischen vermag. Man kann daher praktisch so rechnen, als ob es sich um ein einziges unscharfes Anregungsniveau handelt. Wenn diese Deutung richtig ist, so ergibt die Stelle des Spektrums, an der der Bandenzug nach kurzen Wellenlängen hin abbricht, ein Maß für die Dissoziationsarbeit des Moleküls in normale Atome. Rechnet man den sich ergebenden Wert aus, und vergleicht ihn mit der chemisch bestimmten Dissoziationsarbeit des Moleküls in normale Atome, so findet man eine gute Übereinstimmung der Zahlen. Eine weitere Bestätigung der Richtigkeit der Deutung ergibt sich aus der Frequenzdifferenz benachbarter Banden. Sie sollten nach der erwähnten Deutung der Spektra ein Maß für das System der Schwingungsquanten des Grundzustandes des CsJ ergeben. Die so erhaltenen Werte können dann mit den nach einer Theorie von Born und Heisenberg*

* M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.

sich ergebenden verglichen werden. Auch hier ergibt sich eine gute Übereinstimmung *.

Daß dieselbe keine Zufälligkeit ist, wird durch die Untersuchung der übrigen Alkalihalogenide bewiesen. Die meisten von diesen sind Träger von Bandenfolgen desselben Charakters. Fast immer stimmen jene Zahlenwerte ebensogut wie beim CsJ überein. Diese Werte sind in der Tabelle 1 gegenübergestellt, in der eine Übersicht über das gesamte experimentelle Material gegeben wird. Die Werte für sämtliche Schwingungsquanten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Das Spektrum des KJ zeigt Fig. 1.

Tabelle 1 **.

Untersuchungssubstanz	Größtes exp. Grundschwingungsquant cm^{-1}	1. Grundschwingungsquant nach Born und Heisenberg cm^{-1}	Abbruchstelle der Banden cm^{-1}	Dissoziationsarbeit kcal/mol	Chemisch bestimmte Dissoziationsarbeit kcal/mol	Bemerkungen
CsJ . .	140	153	27 166	77	74	Diss.-Arbeit nach Terenin 74 ± 4 kcal/mol
RbJ . .	179	188	26 874	76,5	90	
KJ . .	246	252	26 997	76,5	84	
NaJ . .	279	384	24 745	70	69	Diss.-Arbeit nach Terenin 68 ± 2 kcal/mol
CsBr . .	192	189	31 437	$\geqq 89$	104	
KBr . .	283	300	30 855	$\geqq 87{,}5$	100	
NaBr .	—	—	—	—	—	Keine Banden gefunden
RbCl .	253	296	31 939	$> 90{,}5$	120	
KCl . .	—	—	—	—	—	Keine Banden gefunden
NaCl .	—	—	—	—	—	Keine Banden gefunden

Welche Genauigkeit wir den von uns bestimmten Werten zubilligen können, wird im zweiten Teil der Arbeit zusammen mit einem weiteren Eingehen auf Einzelheiten diskutiert werden, während hier zunächst die

* Geringe Abweichungen der hohen Schwingungsquanten werden noch am Schluß dieser Arbeit diskutiert werden.

** Die Versuche wurden ergänzt durch Beobachtungen mit sehr großer Dispersion, die beim KJ und RbJ an einem 6 m-Gitter durchgeführt wurden. Diese dienten zur Untersuchung der Frage, ob bei einer Dispersion von 20 Å pro Zentimeter eine Struktur sich nachweisen ließe, die auf eine Diskontinuität endbenachbarter Anregungszustände hindeuten würde. Es zeigte sich keine Andeutung einer feineren Auflösung. Die in der vorläufigen Mitteilung den Banden des KJ zugeschriebene Feinstruktur rührte von einer Verunreinigung her, die an gleicher Stelle beim NaJ erwähnte Feinstruktur steht, wie eine nähere Untersuchung ergab, zum mindesten nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Bandenspektrum.

Tabelle 2*. Schwingungsquanten in cm^{-1}-Einheiten.

Quantenzahl	Cs J	Rb J	K J	Na J	Cl Br	K Br	Rb Cl
1	140	179	246	279	192	283	253
2	138	177	241	272	189	278	249
3	137	175	237	266	187	273	245
4	135	173	233	261	185	268	241
5	134	170	229	255	183	263	237
6	133	168	225	249	180	259	234
7	131	166	221	244	178	254	230
8	130	164	217	239	176	249	227
9	129	162	214	234	174	245	—
10	128	160	210	229	172	241	—
11	126	158	206	225	170	—	—
12	125	156	203	220	168	—	—
13	124	154	199	215	166	—	—
14	123	152	196	111	164	—	—
15	121	150	193	—	163	—	—
16	120	148	190	—	161	—	—
17	119	146	187	—	159	—	—
18	118	145	184	—	—	—	—
19	117	143	181	—	—	—	—
20	116	141	178	—	—	—	—
21	115	139	175	—	—	—	—
22	114	138	173	—	—	—	—
23	113	136	170	—	—	—	—
24	112	135	168	—	—	—	—
25	111	133	165	—	—	—	—
26	110	132	—	—	—	—	—
27	109	130	—	—	—	—	—
28	108	—	—	—	—	—	—
29	107	—	—	—	—	—	—
30	106	—	—	—	—	—	—
31	105	—	—	—	—	—	—
32	104	—	—	—	—	—	—

Intensitätsverteilung des diskontinuierlichen und des kontinuierlichen Spektrums näher gedeutet werden soll. Wir gehen aus von der in der Einleitung dargestellten Tatsache, daß die Alkalihalogenide im Grundzustand sehr fest, in dem fraglichen Anregungszustand sehr locker gebunden sind. Die Potentialkurven des Grundzustandes und des angeregten Zustandes werden etwa so zueinander liegen, wie es Fig. 2 zeigt.

* Die Differenzen der Wellenlängen der Banden sind praktisch gleich. Ihr Mittelwert wurde zur Berechnung der Schwingungsquanten verwandt. Die Meßgenauigkeit läßt einen Fehler von 6% für das Schwingungsquant zu. Wie in der Arbeit ausgeführt wird, ist die Numerierung der Schwingungsquanten beim Cs Br und K Br unsicher, die Schwingungsquanten des Rb Cl haben sicher hohe Quantenzahlen.

Nach den Franck-Condonschen Betrachtungen sind die Übergänge am wahrscheinlichsten, die bei den eingezeichneten Schwingungszuständen durch punktierte Linien dargestellt sind. Wenn nun der Elektronensprung in der Figur auf der linken Seite der Potentialkurve erfolgt, so zerfällt das Molekül in normale Atome mit kinetischer Energie. Das

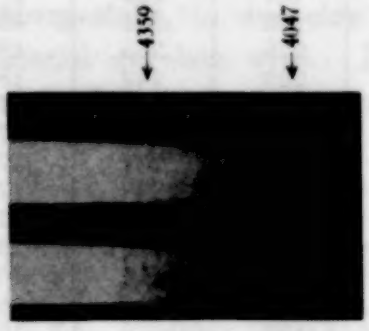


Fig. 1.
Spektrum des KJ.
Die obere Aufnahme bei ≈ 970° C.
„ untere „ „ ≈ 1000° C.

ergibt das ausgedehnte kontinuierliche Spektrum. Wenn der Elektronensprung auf der rechten Seite vor sich geht, erhalten wir die Folge der diffusen Banden, deren Abstände die Werte der Grundschwingungsquanten ergeben. Man muß dabei nur annehmen, daß die Schwingungs- und Rotationszustände des angeregten Zustandes so dicht beieinander liegen, daß sie wirken wie nur ein einziger aber sehr breit verwaschener Zustand. Weiter kann man sich aus der Figur deutlich machen, daß, wie oben erwähnt, der Frequenz des Überganges vom nichtschwingenden unteren Zustand zum oberen die Dissoziationsarbeit in normale Atome entsprechen muß. Denn ihr gegenüber kann man gewiß die geringe Trennungsarbeit des angeregten Zustandes vernachlässigen.

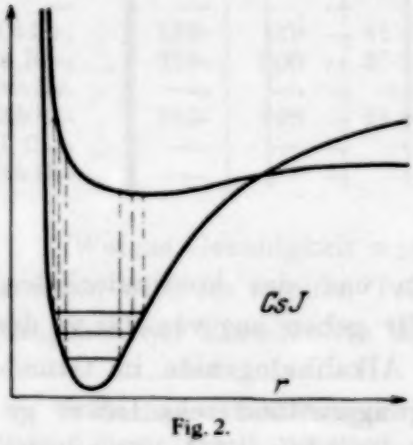


Fig. 2.

Somit stimmt die beobachtete Struktur des Spektrums sehr gut mit der theoretischen Erwartung überein. Das Ziel der Arbeit ist damit erreicht; denn der Nachweis, daß die Alkalihalogenide Ionenmoleküle sind, ist durch das Resultat der Messung der Grundschwingungsquanten sichergestellt.

II.

Die Durchsicht der am Schluß des ersten Teiles mitgeteilten Resultate ergibt im allgemeinen eine sehr gute Übereinstimmung der Grundschwingungsquanten der Alkalihalogenide mit den von Born und Heisenberg mitgeteilten. Dasselbe gilt auch für einen Vergleich der gefundenen Dissoziationsarbeiten mit den schon bekannten. Bei den leichten Salzen, insbesondere beim RbCl, treten jedoch Abweichungen auf, die größer sind als die möglichen relativen Fehler der verschiedenen Bestimmungen, und noch auffälliger ist, daß bei den leichtesten Alkalihalogeniden, die untersucht wurden, beim NaCl, KBl, NaBr überhaupt kein strukturiertes Spektrum zu finden war. In den folgenden Zeilen soll ausgeführt werden, daß ein solches Verhalten aus der relativen Lage der Potentialkurven des Grundzustandes und des angeregten Zustandes zu erwarten ist, wenn man für den angeregten Zustand Polarisationsbindung annimmt. Man wird nämlich bei den aus schweren Atomen aufgebauten Verbindungen eine gegenseitige, stärkere Polarisation und damit eine festere Bindung und

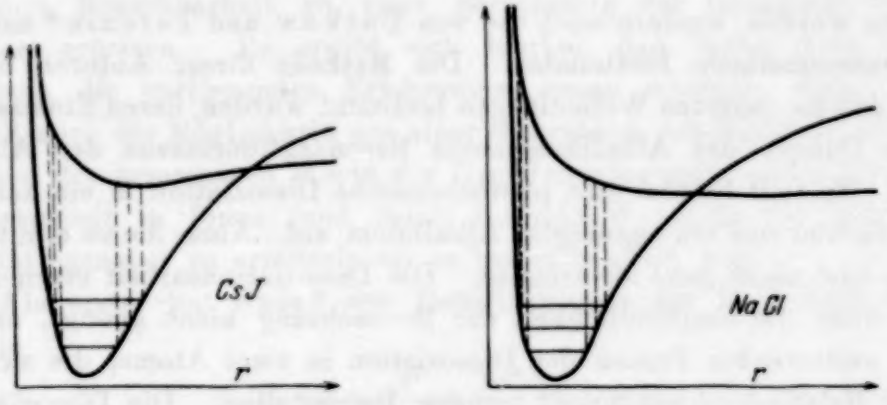


Fig. 3.

kleinere Radienänderung gegenüber dem Grundzustand erwarten als bei den aus leichten Atomen aufgebauten Alkalihalogeniden. Unter Benutzung der schon oben verwandten Figur stellen wir den Verhältnissen, wie sie beim CsJ (starke Polarisation) liegen, diejenigen des NaCl (geringe Polarisation, gegenüber (Fig. 3). Wiederum markieren die punktierten Linien zwischen den beiden Potentialkurven die Stellen größter Übergangswahrscheinlichkeiten von schwingenden Grundzuständen nach dem in Frage kommenden Anregungszustand. Man sieht, daß man, wie oben diskutiert, beim CsJ zu einem diskreten Spektrum kommen kann, beim NaCl jedoch nur Übergänge erhält, die zu einer Dissoziation des Moleküls mit kinetischer Energie führt. Ein Salz wie RbCl hat Potential-

kurven, die zwischen diesen beiden Extremen liegen. Man wird daher erwarten können, daß man vom nichtschwingenden Grundzustand aus wie beim NaCl nur kontinuierliche Absorption erhält. Dagegen wird man Übergänge vom stärker schwingenden Molekül ins Diskontinuum erwarten können. Somit ist es verständlich, daß die leichten Alkalihalogenide überhaupt in Absorption kein Diskontinuum zeigen, während diejenigen Salze, die es zeigen, mit abnehmendem Molekulargewicht die Tendenz haben, die tiefst gelegenen Schwingungsquanten verschwinden zu lassen. Ein systematischer Fehler unserer Art, die Grundschwingungsquanten und die Dissoziationsarbeiten zu bestimmen, wird daher nach der Richtung liegen, daß die Werte zu klein werden können. Die Tabelle 1 lehrt, daß beim RbCl eine solche Abweichung vorhanden ist, die Werte für sämtliche Jodide jedoch gewiß sicher sind, während bei den Bromiden die Frage der Zuverlässigkeit der Bestimmungen nicht entschieden werden konnte.

Zum Vergleich unserer Dissoziationsarbeiten mit den schon bekannten sind nicht nur die nach chemischen Methoden bestimmten Werte herangezogen worden, sondern auch die von Butkow und Terenin* nach der Fluoreszenzmethode bestimmten. Die Methode dieser Autoren besteht darin, daß die längsten Wellenlängen bestimmt wurden, deren Einstrahlung in die Dämpfe der Alkalihalogenide Resonanzfluoreszenz der Alkalien ergibt. Es tritt hierbei eine photochemische Dissoziation in ein normales Halogenatom und ein angeregtes Alkaliatom auf. Auch die so ermittelten Werte sind nicht ganz zuverlässig. Die Dissoziationsarbeit erscheint zu groß, wenn die Empfindlichkeit der Beobachtung nicht genügt, um den selten auftretenden Prozeß der Dissoziation in zwei Atome, die sich mit kleiner Relativgeschwindigkeit trennen, festzustellen. Die Dissoziationsarbeit erscheint zu klein, wenn die Anfangszustände der Absorption schon schwingende Alkalihalogenidmoleküle sind**. Schätzt man nach den experimentellen Angaben von Butkow und Terenin die hierdurch möglichen Fehler ab, so werden sie jedoch kaum einige große Kalorien übersteigen, wodurch ihre Anwendung zum Vergleich mit den hier erhaltenen Werten gerechtfertigt erscheint.

Es sei gestattet, hier noch kurz einzugehen auf die oben erwähnten diskreten Spektren, die Beutler und Josephy*** in der Chemilumineszenz

---

* K. Butkow und A. Terenin, ZR. f. Phys. **49**, 865, 1925.

** Vgl. die nach Niederschrift dieser Arbeit veröffentlichten Versuche von G. H. Visser, Physica **9**, 115, 1929.

*** Beutler und Josephy, l. c.

gefunden haben, und die wir mit unseren identifizieren. Hier ist auffällig, daß diskrete Spektren auch bei den Salzen gefunden sind, bei denen wir keine fanden, und daß beim NaBr, bei dem Wellenlängenangaben gemacht wurden, sich Schwingungsquanten ergeben, die kleiner sind als die nach Born und Heisenberg berechneten. Diese Tatsachen erklären sich zwanglos aus den Potentialkurven, wenn man bedenkt, daß bei Beutler und Josephy Emissionsspektren beobachtet sind, die vom Minimum unseres Anregungszustandes zu stark schwingenden Grundzuständen führen. Bei unseren Absorptionsversuchen konnte die Temperatur nicht so hoch gewählt werden, daß die sehr stark schwingenden Grundzustände für die Absorption in Frage kamen. Somit war die der Beutler und Josephyschen Emission entsprechende Absorption nicht beobachtbar.

III.

Wir wollen in diesem letzten Abschnitt der Arbeit die theoretischen Ansätze für den Potentialverlauf des Grundzustandes der Alkalihalogenide und ihre Brauchbarkeit zu einer Berechnung der Grundschwingungsquanten erörtern. Es ergibt sich hierbei, daß bisher kein Ansatz ausreicht, die vorliegenden Erfahrungen genau wiederzugeben. Somit entfällt auch die Möglichkeit, aus einer theoretisch gut begründeten Extrapolation der gemessenen Werte der Grundschwingungsquanten die Dissoziationsarbeit in Ionen (und damit indirekt Werte für die Elektronenaffinität) genauer zu ermitteln als es bisher möglich war.

Als erster hat Reis* den Potentialansatz der Bornschen Gittertheorie

$$\varphi = -\frac{e^2}{r} + \frac{be^2}{r^n} \quad \Big| \; n = G$$

benutzt, um die Dissoziationsarbeit der Alkalihalogenide in Ionen zu berechnen. Er erhielt Werte, die gut mit den aus Kreisprozessen berechneten übereinstimmen. Born und Heisenberg** haben den Ansatz verbessert, indem sie nicht mehr mit starren Ionen rechneten, sondern die gegenseitige Polarisation derselben, die besonders im Gaszustand bei paarweisem Zusammenschluß der Ionen eine Rolle spielt, berücksichtigten. Ihr Ansatz lautet:

$$\varphi = -\frac{e^2}{r} + \frac{be^2}{r_n} - \frac{(\alpha_1 + \alpha_2) b^2}{2 r^4} - \frac{2 \alpha_1 \cdot \alpha_2 e^2}{r^7} \quad n = G.$$

* A. Reis, ZS. f. Phys. **1**, 294, 1920.

** M. Born und W. Heisenberg, l. c.

Wie die in der Tabelle 1 angeführten Werte zeigen, erhielten sie für die Grundschwingungsquanten Zahlen, die gut mit den von uns beobachteten übereinstimmen, während man aus dem Reisschen Ansatz Werte berechnen kann, die um etwa 20% zu klein ausfallen. Merkwürdigerweise stimmen aber die Werte, die man nach Born und Heisenberg für die Dissoziationen in Ionen erhält, schlechter mit den indirekt ermittelten überein als die von Reis*. Man erhält mit dem Born-Heisenbergschen Ansatz etwa 10% zu große Dissoziationsarbeiten. Auch aus der systematischen Abweichung der von uns beobachteten höheren Schwingungsquanten von den nach dem Born-Heisenbergschen Ansatz sich ergebenden folgt, daß dieser Ansatz nur die ersten Grundschwingungsquanten, nicht aber die Dissoziationsarbeit in Ionen richtig wiedergibt. Die Krümmung der Born-Heisenbergschen Potentialkurve hat also in ihrem Minimum den richtigen Wert, aber ihr absoluter Betrag an dieser Stelle ist zu groß. Um dies zu zeigen, sind in der Fig. 4 die für KJ von uns

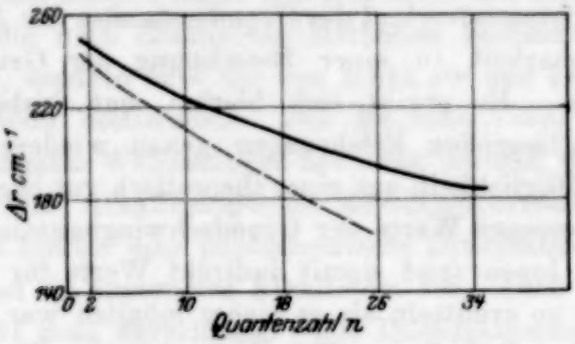


Fig. 4. Schwingungsquanten des KJ.
——— nach Born und Heisenberg berechnet. – – – experimentell.

gemessenen Schwingungsquanten den nach dem Born-Heisenbergschen Ansatz berechneten in Kurvenform gegenübergestellt. Die Berechnung der Born-Heisenbergschen Werte (die Quantelung $\int p\,dq = n\,h$) wurde dabei auf graphischem Wege durchgeführt. Es wurde nun versucht, durch Änderung der Werte von b, n, α_1 und α_2 den Born-Heisenbergschen Ansatz dem experimentellen Verlauf anzupassen. Dieser Versuch mißlang jedoch. Denn vermindert man auf diese Weise φ_0 um 10%, so wird φ_0'' durchschnittlich um 20% kleiner.

Eine quantenmechanische Theorie des Potentialverlaufs von Molekülen aus Ionen und edelgasähnlichen Schalen ist von Unsöld** und Brück***

* Vgl. H. Brück, ZS. f. Phys. **51**, 707, 1928.
** A. Unsöld, ebenda **43**, 563, 1927.
*** H. Brück, ebenda **51**, 707, 1928.

mit Hilfe der Störungstheorie entwickelt worden. Sie nehmen Wasserstoffeigenfunktionen für sämtliche Elektronen des Anions an, während die Größe des Kations sehr klein gegenüber der des Anions sein soll. Im allgemeinen wird nur die Störungsenergie erster Ordnung berücksichtigt. Da diese quantenmechanischen Ansätze als unbestimmte Parameter nur die Kernladungen Z enthalten, die durch die Gitterkonstante der festen Salze bestimmt sind, kann man von ihnen nicht dieselbe Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erwarten, wie von den empirischen Reisschen und Born-Heisenbergschen, deren Konstanten $b\,n\,\alpha$ aus experimentellen Daten berechnet werden. Die Born-Heisenbergsche Formel kann man in Übereinstimmung mit den Unsöld-Brückschen Ansätzen bringen, wenn man n und α variabel als Funktion von r folgendermaßen auffaßt: n steige mit wachsendem r angenähert linear an, α habe bei kleinem r einen geringen Wert, wachse aber mit steigendem r rasch zu einem Grenzwert an. Man kann leicht einsehen, daß ein Gesetz von dieser allerdings schon sehr allgemeinen Form den von den experimentellen Daten geforderten Verlauf der Potentialkurven der Alkalihalogenide darstellen kann. Man subtrahiere von den Born-Heisenbergschen Funktionen eine in der Nähe der Ruhelage des Moleküls angenähert lineare Funktion, deren Wert dort außerdem 10% der Trennungsarbeit betragen soll. Weiter soll sie mit wachsendem r abnehmen und verschwinden. Die so gebildete Funktion ergibt jedenfalls die gewünschte Dissoziationsarbeit und das gewünschte Grundschwingungsquant. Man nehme nun das Zusatzglied zu dem Glied $+\frac{b l^2}{r g}$ oder $-\frac{(\alpha_1+\alpha_2) l^2}{2 r^4}$ hinzu und sieht dann auf geometrischem Wege leicht ein, daß die so entstehenden Funktionen den von der Quantenmechanik geforderten Typus besitzen.

Die allgemeinen Aussagen der quantenmechanischen Ansätze entsprechen also den experimentellen Daten. Ein spezieller Ansatz, den wir mit unseren Messungen vergleichen können, liegt nur beim KBr vor. Doch hier ist nur die Störungsenergie erster Ordnung berücksichtigt worden, während die Störungsenergie zweiter Ordnung, die den Hauptanteil der Deformationsenergie ausmacht, nicht berechnet wurde. Die nach diesem Ansatz von Brück berechnete Trennungsarbeit in Ionen ist etwa 10% kleiner als die indirekt durch einen Kreisprozeß bestimmte. Dementsprechend erhält man für das erste Grundschwingungsquant den Wert $\approx 210\,\mathrm{cm}^{-1}$, während der experimentelle Wert $270\,\mathrm{cm}^{-1}$ beträgt.

Zusammenfassung.

Das neue Spektrum der gasförmigen Alkalihalogenide entsteht bei Übergängen vom Normalzustand zum niedrigsten Anregungszustand des Elektronensystems dieser Moleküle. Sie sind in jenem angeregten Zustand im wesentlichen durch Polarisationskräfte gebunden. Aus den Daten der Spektren werden die Dissoziationsarbeiten in normale Atome und die Werte einer großen Zahl von Grundschwingungsquanten bestimmt. Die Werte der Grundschwingungsquanten werden mit den nach den Ansätzen von Reis, Born und Heisenberg, Unsöld und Brück berechneten verglichen. Die Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Zahlen entspricht den Voraussetzungen dieser Ansätze und ihrer Brauchbarkeit zur Berechnung der aus Kreisprozessen bestimmten Trennungsarbeiten der Alkalihalogenide in Ionen. Diese Tatsache bestätigt die Klassifizierung der Alkalihalogenide als Ionenmoleküle.

Herrn Professor Franck danke ich herzlich für die Anregung und ständige Förderung dieser Arbeit. Ebenso bin ich den Assistenten des Instituts, besonders Herrn Dr. H. Kuhn, für manchen wertvollen Rat zu großem Dank verpflichtet.

Göttingen, II. Physikal. Institut d. Universität, im Juni 1929.

Über den Zerfall von Molekülen durch Rotation.

Von **O. Oldenberg** in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juni 1929.)

1. Franck und anschließend Condon leiteten aus mechanischen Erhaltungssätzen ein Auswahlgesetz für die Intensitätsverteilung der Kernschwingungen in Bandenspektren ab. Dies Gesetz wird sinngemäß auf die Rotation von Molekülen übertragen durch den Satz von der Erhaltung des Impulsmoments. Auf dieser Grundlage soll das schroffe Abreißen einzelner Banden bei hohen Werten der Rotationsquantenzahl gedeutet werden. — 2. Die Energiekurven, die eine Anschauung von der Stabilität des rotierenden Moleküls geben, zeigen einen labilen Punkt für einen Energiewert, der unter Umständen die Dissoziationsarbeit des Moleküls weit übersteigt, und für einen Wert des Kernabstandes, der den Gleichgewichtswert nur wenig übersteigt. — 3. Am Beispiel des Quecksilberhydrids wird die Theorie bestätigt. — 4. Die Theorie führt, abweichend von der Auffassung von Franck und Sponer, zu dem Schluß, daß die Beobachtung einer schroff abreißenden Reihe von Rotationsquanten — im Gegensatz zur entsprechenden Erscheinung bei Kernschwingungsquanten — nicht die Berechnung der Dissoziationsarbeit ermöglicht. — 5. Die diffusen Bandenlinien, die an die Grenze der scharfen Linien anschließen, werden versuchsweise gedeutet.

Die folgende Arbeit erörtert den Vorgang des Zerfalls von Molekülen durch Steigerung der Rotation. Das Ziel ist die Deutung des schroffen Abreißens einzelner Banden bei hohen Werten der Rotationsquantenzahl. Zur Erklärung dieser Erscheinung sind in den letzten Jahren verschiedene Hypothesen eingeführt. Im folgenden soll gezeigt werden, daß eine mechanische Erklärung ohne jede quantentheoretische Hilfsannahme möglich ist. Der Ausgangspunkt ist die von Franck begründete, von Condon erweiterte Theorie der Intensitätsverteilung in Bandenspektren.

1. Die mechanische Deutung der Intensitätsverteilung in Bandenspektren. In den sichtbaren Absorptionsspektren der Halogene findet mit großer Wahrscheinlichkeit ein Übergang statt von einem nahezu schwingungslosen Anfangszustand zu einem stark schwingenden angeregten Zustand. Zur Deutung dieser Beobachtung ging Franck* von der mechanischen Anschauung aus, daß die schweren Kerne in dem kurzen Augenblick des Absorptionsvorganges ihren Abstand nicht wesentlich ändern können. Die Änderung des Elektronengebäudes bewirkt also lediglich eine Änderung der potentiellen Energie der Kerne aufeinander. Diese versetzt nach dem eigentlichen Absorptionsvorgang die Kerne in

* J. Franck, Transact. Far. Soc. **21**, 536, 1926. Part. 3.

Schwingung. Condon* übertrug diese Betrachtung auf Moleküle, die im Anfangszustand der Absorption oder Emission eine Kernschwingung ausführen. Er erweiterte das mechanische Prinzip durch die Annahme, daß in dem kurzen Augenblick der Lichtabsorption außer dem Orte auch der Impuls der Kerne unverändert bleibt. So konnte er ein umfangreiches Beobachtungsmaterial deuten, insbesondere die parabelähnliche Intensitätsverteilung im $n' - n''$-Diagramm der Kernschwingungen. Diese mechanischen Betrachtungen von Franck und Condon führen also zu einem Auswahlgesetz des Übergangs von Kernschwingungsquanten.

Auf Grund der Quantenmechanik gelang es Condon**, dies Auswahlgesetz zu verfeinern und strenger zu begründen. Daß das anschauliche Ergebnis der gewöhnlichen Mechanik weitgehend mit dieser strengeren Fassung übereinstimmt, wird dadurch erklärt, daß es sich bei der Kernschwingung nicht um die Bewegung von Elektronen handelt, sondern um die Bewegung von Atomen; und für diese ergibt wegen ihrer größeren Masse die gewöhnliche Mechanik eine gute Annäherung.

Andererseits ist das Auswahlgesetz für Rotationsquanten ($m \to m \pm 1$ bzw. außerdem $m \to m$) theoretisch verständlich aus der Quantenmechanik. Rückwärts wird man also schließen, daß dasselbe Gesetz sich, wenn auch weniger streng, auch aus den mechanischen Erhaltungssätzen wird herleiten lassen. Und zwar ist für die Rotation offenbar der Satz von der Erhaltung des Impulsmoments heranzuziehen. In der Tat hat Rubinowicz*** bereits vor der Veröffentlichung des Korrespondenzprinzips dies Auswahlgesetz — allerdings für die azimutale Quantenzahl der Elektronenbahn, nicht für die Rotation des Moleküls — aus dem Satze von der Erhaltung des Impulsmoments gewonnen.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß die mechanischen Erhaltungssätze noch einen Schritt weiter führen: sie erklären eine Eigentümlichkeit der Intensitätsverteilung innerhalb der Einzelbande. Diese Verteilung ist zunächst auf ganz anderer Grundlage zu verstehen, als die Intensitätsverteilung der Kernschwingungsquanten. Denn das Auswahlgesetz der Rotationsquanten läßt überhaupt nur zwei bzw. drei Übergänge von jedem Anfangszustand der Rotation zu und kann deshalb nicht allein für die beobachtete, ausgedehnte Intensitätsverteilung maßgeblich sein. Diese kommt vielmehr dadurch zustande, daß die Moleküle im Anfangs-

* E. U. Condon, Phys. Rev. **28**, 1182, 1926.

** Derselbe, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 462, 1927.

*** Vgl. A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien, 4. Aufl., S. 347. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1924.

zustand vermöge der Kleinheit der Rotationsquanten von vornherein eine größere Zahl von Quanten mit Maxwellscher Wahrscheinlichkeitsverteilung beherbergen. Die Intensitätsverteilung ist also durch die Temperatur bestimmt. Die Beobachtung stimmt hiermit im wesentlichen überein.

Jedoch zeigt die Erfahrung von dieser thermischen Intensitätsverteilung der Rotationsquanten eine auffallende Ausnahme: einzelne Banden reißen an einer Stelle hoher Intensität schroff ab, obwohl nach der Temperatur höhere Rotationsquanten zu erwarten wären. Ein Beispiel ist nach Hulthén* das Spektrum des HgH. Dies Abreißen ist von verschiedenen Autoren, Hulthén, Ludloff**, Mulliken*** u. a., durch ein Labilwerden des Moleküls bei Steigerung der Rotation gedeutet. Franck und Sponer**** weisen demgegenüber darauf hin, daß bisher keine mechanisch zulässige Begründung hierfür beigebracht ist. Sie ziehen die strahlungslosen Übergänge, die nach der Quantenmechanik zwischen Zuständen gleicher Energie eintreten können, obwohl sie mechanisch nicht zu begründen sind, zur Erklärung des Abreißens heran.

---

* E. Hulthén, ZS. f. Phys. **32**, 32, 1925; **50**, 319, 1928.

** H. Ludloff (ZS. f. Phys. **39**, 528, 1926) geht von einer anderen Auffassung aus. Er nimmt an, daß das Kraftfeld, welches die Atomkerne bei den Schwingungen zusammenhält, verschieden ist von dem Felde, dessen Kräfte im Falle der Rotation die Zentrifugalkräfte kompensieren. So erklärt er die Beobachtung, daß der Kernabstand bei stärkster Rotation sich auffallend viel weniger ändert als bei stärkster Kernschwingung. Als physikalische Erklärung nimmt er an, daß die Rotation des Moleküls nicht nur auf die Kerne, sondern außerdem unmittelbar auf die Elektronenkonfiguration Zentrifugalkräfte wirken läßt, sie damit deformiert und die Molekülbindung lockert. Im Gegensatz zu dieser nicht ganz plausiblen Hypothese versucht die hier dargestellte graphische Methode das Ziel auf einem anderen Wege zu erreichen. Es soll aus einem ein für allemal gültigen Kraftgesetz, das sich z. B. aus der Messung der Kernschwingungen feststellen läßt, das Verhalten bei beliebiger Rotation ermittelt werden. Hierbei muß auch der erwähnte, von Ludloff hervorgehobene scheinbare Widerspruch erklärt werden. — Ludloffs Theorie führt noch auf einen anderen Zweifel. Für die Stabilitätsgrenze des Rotators kommt er zu der Bedingung, daß die Größe der Rotationsquanten ein Maximum erreicht. Es ist schwer ersichtlich, wie damit die Theorie des „nahezu harmonischen Oszillators" vereinbar ist, die nach der Quantenmechanik in aller Strenge durchgeführt ist (A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Bd. 2, S. 24). Das Ergebnis der Theorie ist: für kleine Rotationsquantenzahlen quadratisches Anwachsen der Energiestufen, dagegen für große Rotationsquantenzahlen Konvergieren der Energiestufen gegen Null, dazwischen also ein Maximum der Energiestufen. Jedoch enthält die Quantenmechanik keine Aussage, daß das rotierende Molekül von diesem Maximum ab labil wird.

*** R. S. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 509, 1925, insbesondere Fig. 1 und 2.

**** J. Franck und H. Sponer, Göttinger Nachr. 1928, S. 241.

Im folgenden wird die mechanische Stabilität des stark rotierenden Moleküls untersucht, das für kleine Schwingungen unter Erhaltung seines Impulsmoments schwingt. In der Tat wird sich eine Grenze für die Stabilität herausstellen. Der Vergleich mit der Beobachtung läßt sich weitgehend durchführen. Wenn der Endzustand der Emission, wie dies für HgH zutrifft, von einem gewissen Rotationsquant ab instabil wird und damit an Lebensdauer einbüßt, so werden von dieser Grenze ab die scharfen Bandenlinien abreißen. Im folgenden wird also nicht eine Übergangswahrscheinlichkeit zwischen verschiedenen Elektronentermen betrachtet, sondern das Verhalten des einzelnen Elektronenterms bei Steigerung der Rotation.

Diese mechanische Betrachtung erhebt nicht den Anspruch, zu den quantenmechanischen Prinzipien eine Stabilitätsbedingung als etwas Neues hinzuzufügen. Vielmehr ist ihr Sinn lediglich, im Verhalten des Moleküls mit beliebigem Anziehungsgesetz der Kerne eine spezielle Seite, die der mechanischen Betrachtung zugänglich ist, zu untersuchen. Die Integration der Schrödingergleichung für den oszillierenden Rotator mit beliebigem Kraftgesetz, die nicht durchgeführt ist, muß die hier gewonnene, vorläufige Erkenntnis mit umschließen.

2. Über den Zerfall von Molekülen durch Rotation. Im folgenden wird versucht, durch ein graphisches Verfahren die Stabilität rotierender Moleküle zu veranschaulichen. Gegeben sind die mechanischen Eigenschaften des Moleküls, also Kernmassen und Anziehungsgesetz, dies in Form der Potentialkurve $U(r)$ ($U =$ potentielle Energie, $r =$ Kernabstand). Das Minimum der Kurve $U(r)$ gibt die stabile Lage des nicht rotierenden Moleküls, der Differentialquotient $-U'(r)$ die auf die Kerne wirkende Kraft. Die Tiefe des Minimums ist ein Maß für die Stabilität, d. h. für die Schwingungsenergie, die zur Zerreißung des Moleküls erforderlich ist.

Wie ist diese Darstellung mit Hilfe des Satzes von der Erhaltung des Impulsmoments auf das rotierende Molekül zu übertragen? Für das rotierende Molekül ergibt sich der Gleichgewichtsabstand aus der Bedingung: Zentrifugalkraft = Anziehungskraft. Also $\frac{p^2}{\mu r^3} = U'(r)$ $\left(p = \text{Impulsmoment};\ \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)$. Zu diesem Gleichgewicht denken wir uns eine Schwingung hinzugefügt. Bei einer Abweichung aus der Gleichgewichtslage zieht die Kraft $\frac{p^2}{\mu r^3} - U'(r)$ die Kerne in das

Gleichgewicht zurück. Diese Kraft läßt sich als Differentialquotient der Kurve $-\frac{p^2}{2\mu r^2} - U(r)$ darstellen. Wesentlich ist darin die Konstanz des Impulsmoments p. Diese Kurve (als Funktion von r) veranschaulicht also durch ihren Differentialquotienten die Kraft, ferner durch die Lage ihres Minimums die Gleichgewichtslage und vor allem auch durch die Tiefe ihres Minimums die Stabilität des rotierenden Moleküls. Für dieses hat

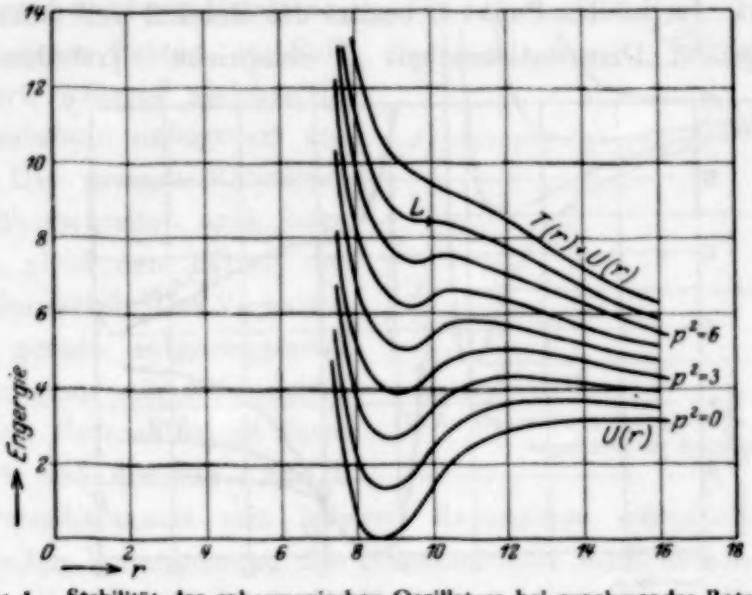


Fig. 1. Stabilität des anharmonischen Oszillators bei zunehmender Rotation

die Kurve damit ganz dieselbe Bedeutung wie die Potentialkurve $U(r)$ allein für das nicht rotierende Molekül. $\frac{p^2}{2\mu r^2} = T(r)$ hat die Bedeutung der kinetischen Energie der Rotation.

Wie verändert sich das Bild bei verstärkter Rotation? Fig. 1 zeigt eine Schar solcher Kurven für verschiedene Werte des Impulsmoments p in willkürlichem Maßstab. Das wesentliche Ergebnis ist: Bei einem bestimmten Werte der Rotation verschwindet das Minimum, es geht in eine horizontale Wendetangente über (L in Fig. 1). In diesem Punkte wird das Molekül instabil. Eine so hohe Rotationsquantenzahl kann durch Übergang von einem stabileren Elektronenterm erreicht werden. Für die Beobachtung wird die Folge sein, daß die höheren Linien der Bande verwaschen werden. Wenn der instabile Zustand Anfangszustand der Emission ist, sollte außerdem eine Schwächung der Linien eintreten, da die Verkürzung der Lebensdauer nur einen geringen Prozentsatz der Moleküle zur Strahlung gelangen läßt*.

* Vgl. K. F. Bonhoeffer und L. Farkas, ZS. f. phys. Chem. **134**, 339, 1928.

Fig. 1 macht die beiden auffallenden Beobachtungen verständlich: Die Fähigkeit des Moleküls, Rotationsenergie weit über den Betrag der Dissoziationsarbeit hinaus aufzunehmen*, und außerdem die geringe Abstandsvergrößerung im labilen Punkt.

Daß der labile Punkt nur mit einer geringen Dehnung des Moleküls verknüpft ist, wird durch die Betrachtung des Energieumsatzes beim Zerfall verständlich. Dieser wird durch die obere Kurve der Fig. 2 veranschaulicht. Im labilen Punkt L besitzt das Molekül weit mehr Gesamtenergie, als der Dissoziationsarbeit D entspricht. Trotzdem ist die

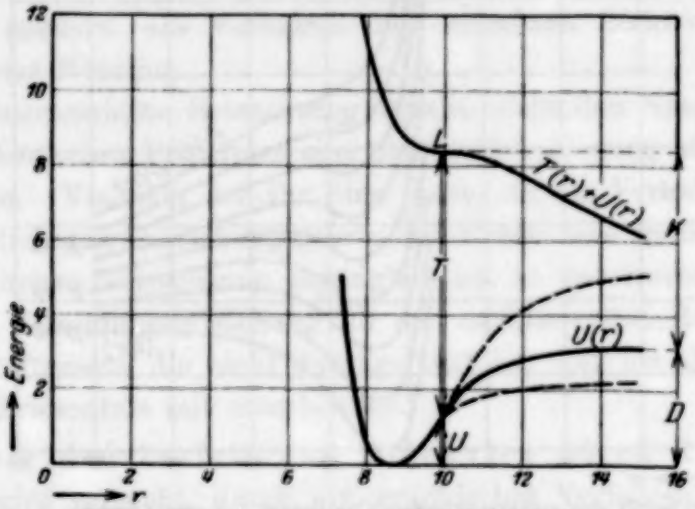


Fig. 2. Energieumsatz beim Zerfall durch Rotation.

Dehnung des Moleküls gering. Dementsprechend hat die potentielle Energie U einen kleinen Wert. Die Energie steckt zum größten Teil in der kinetischen Energie T der Rotation. Erst während des mechanischen Zerfalls, der unter Erhaltung des Impulsmomentes, also auf der gezeichneten Kurve $T(r) + U(r)$ vor sich geht, leistet die Rotation Arbeit auf die potentielle Energie. Die kinetische Energie der Rotation sinkt auf Null, da bei wachsendem Kernabstand die Erhaltung des Impulsmoments nur mehr eine verschwindend kleine Geschwindigkeit bedingt. Dafür steigt die potentielle Energie auf den Betrag der Dissoziationsarbeit D. Der Überschuß K wird kinetische Energie der auseinanderfahrenden Atome.

Im Gegensatz zu den Kurven der Fig. 1 scheint auf den ersten Blick das Ergebnis der Wellenmechanik zu stehen. Dies ist jedoch nur für

* Vgl. M. Born und J. Frank, Ann. d. Phys. **76**, 226, Anm. 3, 1926. Diese Eigenschaft ist dort durch Rechnung begründet. Auch aus den Gleichungen läßt sich der Übergang zur Labilität nachweisen. Die graphische Darstellung hat den Vorzug, daß sie sich auf beliebige, empirische Potentialkurven anwenden läßt.

den speziellen Fall des „nahezu harmonischen Oszillators" durchgerechnet *, also nur für den Potentialansatz $U(r) = -\frac{B}{r} + \frac{C}{r^2}$. Dieser Ansatz ergibt für großen Abstand eine Anziehungskraft proportional $1/r^2$, entspricht also dem Ionenmolekül. Hierfür ergibt die Integration der Schrödingergleichung — in Übereinstimmung mit der älteren Theorie Kratzers — das Auftreten einer unendlichen Anzahl von Rotationsquanten, deren Betrag zu Null konvergiert, während gleichzeitig der Kernabstand unbegrenzt anwächst. Die gesamte Rotationsenergie überschreitet auch beim Zerfallen nicht den Betrag der Dissoziationsarbeit. Das Verhalten ist also gerade entgegengesetzt dem eben graphisch behandelten Falle. Der Unterschied ist darin begründet, daß die Fig. 1 und 2 einem Potentialansatz mit höheren Exponenten entsprechen. Unter der speziellen Voraussetzung des Ionenmoleküls führt die Zeichnung zu ganz demselben Ergebnis wie die Rechnung. Denn, wenn die kinetische Energie der Rotation $T = \frac{p^2}{2\mu r^2}$ zur potentiellen Energie addiert wird, so wirkt dies in der Gleichung nur wie eine Vergrößerung des abstoßenden Potentials C/r^2. Die Kurvenschar ist in Fig. 3 in willkürlichem Maßstab gezeichnet. Die charakterischen Maxima der Fig. 1, die bei Zunahme der Rotation auftreten und erst beim Labilwerden wieder verschwinden, fehlen hier vollständig. Der labile Punkt L der Fig. 1 rückt deshalb für dies spezielle Potentialgesetz auf die Potentialkurve selbst, jedoch in unendliche Entfernung. (Die höheren Rotationsniveaus des Ionenmoleküls entsprechen ganz den angeregten Zuständen des Wasserstoffatoms.)

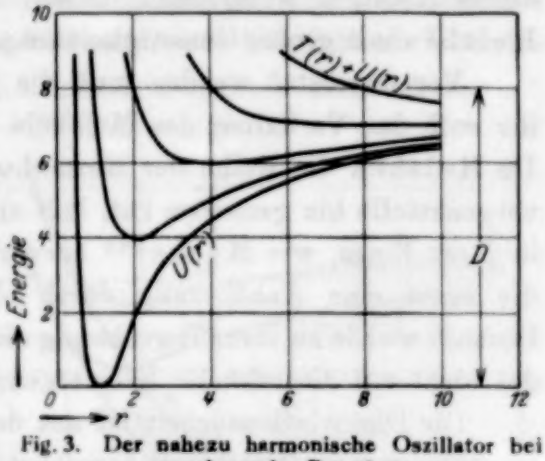


Fig. 3. Der nahezu harmonische Oszillator bei zunehmender Rotation.

Alle Überlegungen beschränken sich auf den Zerfall des Moleküls durch reine Rotation. In Wirklichkeit tritt unvermeidlich die Nullpunktsschwingung $\frac{1}{2} \cdot \frac{h\omega_0}{2\pi}$ hinzu; sie kann einen Zerfall bewirken für

* Durchgeführt von E. Fues im Anschluß an die Arbeiten von A. Kratzer, dargestellt bei A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Bd. 2, S. 24.

Kurven, die immerhin noch ein schwaches Minimum besitzen. Jedoch wird für derartig flache Kurven wie die oberen Kurven der Fig. 1, entsprechend dem kleinen Wert von ω_0, die Energie der Nullpunktsschwingung nur sehr klein sein.

3. Anwendung auf den Zerfall des HgH. Am Beispiel des Quecksilberhydrids läßt sich die mechanische Deutung des Molekülzerfalls durch Rotation weitgehend prüfen. Das Spektrum des HgH ist von Hulthén mit großer Genauigkeit ausgemessen und weitgehend analysiert*.

Vorausgesetzt werden muß die Kenntnis der Potentialkurve. Aus ihr soll das Verhalten des Moleküls bei Rotation abgeleitet werden**. Da Hulthén die Reihe der Kernschwingungsquanten bis nahe zur Konvergenzstelle hin gemessen hat, läßt sich die Kurve berechnen. Sie folgt in ihrer Form, wie Mecke*** hervorhebt, nicht den einfachen Gesetzen, die sonst eine Annäherung durch einen einfachen Ansatz ermöglichen. Deshalb wurde zu ihrer Berechnung ein graphisches Verfahren angewandt, das nicht auf die schnelle Konvergenz von Reihen angewiesen ist.

Die Dissoziationsarbeit ist aus der Summe der beobachteten Schwingungsquanten zu 0,369 Volt berechnet. Die Konvergenz der Schwingungsquanten ist so rasch und die Beobachtung reicht so weit, daß hier ausnahmsweise die Extrapolation der Konvergenzstelle keine Rolle spielt. Aus der raschen Konvergenz erwächst aber eine andere Schwierigkeit: Das erste beobachtete Kernschwingungsquant beträgt bereits 40% der gesamten Dissoziationsarbeit. Deshalb spielt hier ausnahmsweise die Nullpunktsschwingung $\frac{1}{2} \cdot \frac{h\omega_0}{2\pi}$, die prinzipiell nicht zur Beobachtung kommt, eine wesentliche Rolle****. Durch einen quadratischen Ansatz wird sie aus den Beobachtungen zu 0,085 Volt extrapoliert.

Die erste Annäherung für die Potentialkurve ergibt sich aus dem ersten Schwingungsquant (Annäherung der Umgebung des Minimums durch eine Parabel) und aus der Forderung, daß der rechte Zweig sich für

---

* E. Hulthén, ZS. f. Phys. **32**, 32, 1925; **50**, 319, 1928.

** Die Potentialkurve wird als ein für allemal festliegend angenommen, nicht als abhängig vom Rotationszustand, wie Ludloff annahm.

*** R. Mecke, ZS. f. Phys. **42**, 403, 1927.

**** Die übliche graphische Darstellung der Dissoziationsarbeit an Hand der Potentialkurve (Energiedifferenz zwischen Minimum und Asymptote) enthält eine Annäherung, insofern diese Differenz nicht ganz unten vom Minimum, sondern genauer vom Energieniveau der Nullpunktsschwingung aus zu rechnen ist. Beim Beispiel des HgH ist der Unterschied besonders wesentlich. Bei der Berechnung der Potentialkurve ist natürlich die Nullpunktsschwingung zu berücksichtigen. Herrn Heitler schulde ich Dank für die Klarstellung dieser Schwierigkeit.

große Werte von r asymptotisch der Dissoziationsarbeit nähern soll (Fig. 4; maßstabsgetreu). Die beobachteten Energiestufen der Kernschwingung werden als horizontale Geraden eingezeichnet. Nunmehr wird an jeder dieser Stufen nachgeprüft, ob die vorläufig gezeichnete Kurve mit der allgemeinen Quantenbedingung $\oint p\,dr = (n + \frac{1}{2})\,h$ des nicht harmonischen Oszillators in Übereinstimmung ist. Durch Verschieben des Punktes und erneutes Nachprüfen läßt sich leicht hinreichende Übereinstimmung herstellen. Dieser Vergleich der Kurve mit der Quantenbedingung ist graphisch ausführbar. Zur Berechnung des

$$\oint p\,dr = \oint m\,v\,dr$$

muß die Geschwindigkeit v als Funktion des Abstandes r bekannt sein. Aus der annähernd gültigen Potentialkurve läßt sich statt dessen bei gegebener Energiestufe die kinetische Energie $\frac{1}{2}mv^2$ als Funktion von r ablesen (Gesamtenergie – potentielle Energie). Deshalb wird zunächst für eine Reihe von Abszissen $\sqrt{\frac{1}{2}mv^2}$ berechnet und zur Berechnung des Wirkungsintegrals die so entstehende Kurve planimetriert. (In Fig. 4 als Beispiel für die zweitunterste Energiestufe schraffiert eingezeichnet; der Maßstab für $\sqrt{\text{Volt}}$ ist neu zu wählen.) Die Fläche ist zweimal zu nehmen, da das Integral über eine geschlossene Kurve den Hingang und den Hergang der Schwingung umfaßt. Dies Verfahren ergibt nach einigem Probieren für jeden spektroskopisch gemessenen Wert der Schwingungsenergie einen Kurvenpunkt. Nicht völlig bestimmt ist allerdings zunächst, wie die Fläche auf den rechten und den linken Zweig zu verteilen ist. Die Forderung, daß der rechte Zweig der Kurve in den Wert der Disso-

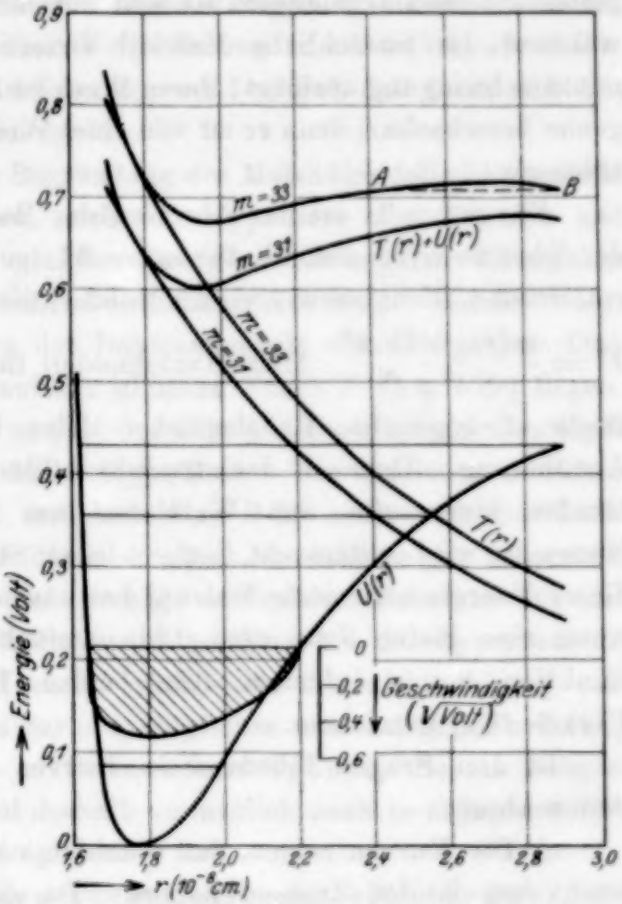


Fig. 4. Zerfall des HgH oberhalb m = 31.

ziationsarbeit asymptotisch einmünden soll, führt nicht zu einer ganz exakten Antwort. Da der linke Zweig, entsprechend der Undurchdringlichkeit der Atome, jedenfalls sehr steil ist verglichen mit dem rechten, ist diese Unsicherheit nicht erheblich.

Das weitere Verfahren ist unvermeidlich in zweifacher Hinsicht unstreng. Erstens sind Korrektionen heranzuziehen, die nur nach der Theorie des „nahezu harmonischen Oszillators" ausgerechnet werden können. Dies ist nur in der Umgebung des Minimums zulässig. Sodann gelten die oben abgeleiteten Kurven nur für reine Rotation des Moleküls, während das tatsächliche Molekül unvermeidlich mindestens die Nullpunktsschwingung ausführt; deren Wert ist aber für starke Rotation nicht genau berechenbar; denn er ist von einer Wechselwirkung mit der Rotation abhängig.

Für $m = 31$ ist das Abreißen der Bande beobachtet. Zur Prüfung der Theorie wird deshalb für $m = 31$ und $m = 33$ zunächst vom nur rotierenden, nicht schwingenden Molekül die kinetische Energie berechnet $T = \frac{m(m+1) \cdot h^2}{8 \pi^2 \mu r^2}$. (Das Hantelmodell liefert allerdings nur die kinetische Energie im Ruhabstand. Dies ist jedoch eine brauchbare Annäherung. Denn in der strengeren Theorie kommt ein Glied vierten Grades hinzu, das den Wert nur um wenige Prozent verschiebt.) Nunmehr wird untersucht, auf welcher Stabilitätskurve sich das mit dieser Energie rotierende Molekül bei konstantem Impulsmoment bewegt, wenn eine kleine Schwingung hinzugefügt wird. Hierzu wird T als Funktion von r aufgefaßt (die beiden Hyperbeln der Fig. 4) und $T(r) + U(r)$ gezeichnet.

In drei Fragen führen diese Kurven zu einem Vergleich mit der Beobachtung:

a) Die Kurven zeigen, daß oberhalb von $m = 31$ das Molekül sich rasch dem labilen Zustand nähert. Da zu der allein berücksichtigten Rotation in Wirklichkeit noch die Nullpunktsschwingung hinzutritt, ist die Übereinstimmung mit der Beobachtung (abreißen oberhalb $m = 31$) befriedigend.

b) Der gesamte Energiewert der 31 Rotationsquanten ist von Hulthén zu 0,577 Volt gemessen, also weit größer als die Dissoziationsarbeit. Dieser Wert ist zum Vergleich mit der Theorie zu korrigieren um die Wechselwirkungsenergie zwischen Rotation und Nullpunktsschwingung, die den beobachteten Energiewert bei starker Rotation zu klein erscheinen läßt. Schätzen wir diese Korrektion nach der Theorie

des nahezu harmonischen Oszillators ab, ergibt sich für ein nicht schwingendes, nur rotierendes Molekül (für das die Zeichnung gilt, obwohl wir es nicht unmittelbar beobachten können) die maximale Rotationsenergie zu 0,651 Volt. Dieser aus der Beobachtung abgeleitete Wert liegt zwischen den beiden für $m = 31$ und $m = 33$ theoretisch ermittelten Werten. Die Minima der Kurven liegen bei 0,605 und 0,675 Volt.

c) Beobachtet ist, daß sich der Kernabstand des Moleküls bei stärkster Rotation nur um 9% vergrößert. Aus der Figur ist am Minimum der für $m = 31$ gültigen Kurve diese Vergrößerung zu etwa 11% abzulesen.

Insgesamt ist die Übereinstimmung wohl so gut, daß darin eine Bestätigung der Theorie zu sehen ist.

Durch diese mechanische Begründung des Molekülzerfalls ist zunächst nicht widerlegt, daß außerdem nach der Hypothese von Franck und Sponer zwischen Zuständen gleicher Energie strahlungslose Übergänge stattfinden und die Zerfallswahrscheinlichkeit erhöhen. Solche Übergänge müßten unter Erhaltung des Impulsmoments vor sich gehen. Deshalb müßten beide Zustände auf der gleichen Kurve $T(r) + U(r)$ liegen; es seien z. B. die Punkte A und B der Fig. 4. Das Beispiel des HgH führt auf einen Zweifel an dieser Hypothese. Das Maximum zwischen dem stabilen Zustand A und dem instabilen B ist außerordentlich flach. Und das trifft nicht nur für dieses Beispiel zu, sondern gilt allgemein, da dieser Teil der Kurve bei wenig verstärkter Rotation in eine horizontale Wendetangente übergeht. Deshalb wäre der hypothetische strahlungslose Übergang mit einer erheblichen Abstandsänderung verbunden — im Widerspruch zu der ursprünglichen mechanischen Forderung Francks. Die Hypothese von Franck und Sponer, die am Beispiel des HgH entbehrlich ist, wird deshalb vermutlich auch in anderen Fällen keine ausschlaggebende Rolle spielen.

4. Zur Berechnung der Dissoziationsarbeit. Franck und Sponer erörtern die Frage, ob sich bei einer schroff abreißenden Bande aus der Summe der beobachteten Rotationsquanten ein Schluß auf die Dissoziationsarbeit ziehen läßt. Wenn die hier dargestellte mechanische Deutung zutrifft, ist ein solcher Schluß im allgemeinen nicht möglich, obwohl ein Dissoziationsvorgang die Ursache des Abreißens ist. Denn die Lage des labilen Punktes L (Fig. 2) ist durch das Verhalten der Potentialkurve in naher Nachbarschaft des Minimums, also noch weit von der Dissoziation entfernt, völlig festgelegt. Der Anblick der Fig. 2 zeigt, daß der weitere Verlauf der Potentialkurve, damit also auch der Wert

der Dissoziationsarbeit, noch in weiten Grenzen unsicher bleibt. Zur Veranschaulichung sind zwei mögliche Fortsetzungen der Potentialkurve $U(r)$ in Fig. 2 punktiert eingetragen.

Das gleiche Ergebnis ist auch aus der Gleichung abzuleiten, die oben aus Fig. 2 abgelesen ist. Gemessen wird nur die Summe $D + K$. Diese Messung enthält aber keine Aussage darüber, wie sich die Gesamtenergie auf D und K verteilt. Ausgenommen ist das Ionenmolekül, bei dem, wie oben gezeigt, $K = 0$ ist. Jedoch wird beim Ionenmolekül wohl nie eine Rotationsquantenreihe bis zur wahren Konvergenz hin beobachtet.

Eine andere Frage ist, ob die exakte Messung einer langen Reihe von Rotationsquanten zu einer sehr genauen Kenntnis der Potentialkurve nahe dem Minimum führt und damit durch Reihenentwicklung, also durch weitgehende Extrapolation die Abschätzung der Dissoziationsarbeit gestattet. Für uns handelt es sich statt dessen nur um die Frage, ob die Beobachtung einer Rotationsquantenreihe bis zum wirklich letzten Quant gleichwertig ist der vollständigen Beobachtung einer Kernschwingungsquantenreihe. Dies ist nicht der Fall.

5. Die diffusen Bandenlinien. Bei den Kernschwingungen liefert die mechanische Theorie scharf definierte Grenzen der Übergangswahrscheinlichkeit, wie sie in den Spektren nicht beobachtet werden. Die Quantenmechanik gibt nach Condon die Erklärung für diese Verwaschung. Ebenso kann die gewöhnliche Mechanik vom Abreißen der Rotationsquanten nur ein vergröbertes Bild geben. Auf diesem Wege ist deshalb keine vollständige Deutung der wenigen, verwaschenen Linien zu erwarten, die unter Umständen noch an die abreißende Reihe der scharfen Linien anschließen.

Immerhin mag die Deutung dieser Linien mit einer mechanischen Eigenschaft des Moleküls zusammenhängen. Beim Labilwerden zeigt die Kurve $T(r) + U(r)$, deren Minimum für die Stabilität maßgeblich ist, an dies Minimum nach großen Abstandswerten anschließend, ein sehr flaches Maximum (Fig. 1 und 4). Die geringe Neigung bedeutet: Das rotierende Molekül erfährt nur eine geringe, den Kernabstand verändernde Kraft. Wenn also ein Zerfall stattfindet, dann jedenfalls zunächst nur mit geringer Beschleunigung. Außerdem dehnt sich dies flache Maximum, wie das Beispiel des HgH (Fig. 4) zeigt, über einen beträchtlichen Abstandsbereich aus. Beides zusammen mag dahin wirken, daß das rotierende Molekül im Beginn des Zerfalls mit langsam wachsendem Radius immerhin noch eine Anzahl von Rotationen ausführt. Es scheint nicht undenkbar, daß dieser langsame Beginn des Zerfalls, bei dem überdies das

Impulsmoment konstant bleibt, noch annähernd eine Quantelung gestattet. Im Gegensatz zur Rotation ist es offenbar bei der Kernschwingung mechanisch undenkbar, daß für Energiewerte, die über eine Schwelle hinweg zu einem Zerfall führen, zunächst noch einige annähernd gleichmäßige Schwingungen zustande kommen. Die endgültige Deutung der verwaschenen Bandenlinien ist von der Integration der Schrödingergleichung zu erwarten.

Der wesentliche Inhalt der Arbeit ist, daß die mechanischen Erhaltungssätze wie für die Kernschwingungsübergänge, so auch für die Rotationsübergänge die beobachtete Intensitätsverteilung annähernd zu ermitteln gestatten. Insbesondere wird das Abreißen von Banden bei hoher Rotationsquantenzahl durch die mechanische Grenze der Stabilität gedeutet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft schulde ich aufrichtigen Dank für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, Juni 1929.

Über den Bruchvorgang in Eisen bei tiefen Temperaturen.

Von **F. Sauerwald** und **K. A. Pohle** in Breslau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. Juni 1929.)

Zweikristallsysteme aus Eisen zeigen bei tiefen Temperaturen keinen Korngrenzenbruch, wohl aber eine sehr starke Abnahme des Formänderungsvermögens.

Der bei der Kaltsprödigkeit von Eisen auftretende Bruch wird meist als Trennungsbruch besonders gekennzeichnet. Ein Trennungsbruch ist grundsätzlich entweder als zwischenkristalliner oder innerkristalliner Bruch möglich. Eine Entscheidung, welcher dieser beiden Bruchvorgänge bei der Kaltsprödigkeit von Eisen vorliegt, ist wohl noch kaum versucht worden. Diese Entscheidung ist ganz allgemein bei normalem technischen Material mit geringer Korngröße nicht leicht zu treffen, da zu diesem Zwecke die Korngrenzen vor und nach dem Bruch beobachtet werden müssen und die notwendige Erfassung des Verhaltens einzelner Kristallindividuen im Haufwerk schwer fällt. Die Entscheidung der Frage wird einfacher, wenn man zu Systemen aus wenigen großen Kristallen übergeht, und wir hatten früher* nach diesem Verfahren bereits die Warmsprödigkeit von Messing, Kupfer und Eisen untersucht. Natürlich muß bei diesem Vorgehen daran gedacht werden, daß das Verhalten des Materials in jedem Falle von der Korngröße abhängig sein kann, so daß eine endgültige Übertragung der an Systemen von großen Kristallen gemachten Erfahrungen auf technische Materialien vorläufig nur unter Vorbehalt möglich ist. Im folgenden wird über einige Versuche berichtet, bei denen das Verhalten von Systemen aus großen Kristallen von Eisen bei tiefen Temperaturen untersucht wurde, um so die Grundlage für eine Erörterung des Bruchvorganges bei der Kaltsprödigkeit zu schaffen.

Die Herstellung der großen Kristalle erfolgte nach dem Deformations- und Rekristallisationsverfahren. Das Material war ein Kruppsches Weicheisenblech mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,067%. Durch Ausglühen im feuchten Wasserstoffstrom bei 950° während 50 Stunden wurde eine Entkohlung herbeigeführt, dann nach einer Reckung von 5,5 bis 5,9% 100 Stunden bei 870° im Wasserstoffstrom geglüht. Einkristalle entstanden in den mittleren Schichten der Blechstreifen, die äußeren Schichten wurden durch Abätzen entfernt, und zwar war die feinkristalline Schicht

* F. Sauerwald und G. Elsner, ZS. f. Phys. **44**, 36, 1927.

bei diesem Material stärker als bei dem in unserer früheren Arbeit verwendeten Eisen.

Die Beanspruchung der Proben erfolgte in Schlagzerreißversuchen mit einem Pendelhammer. Es wurden Zerreißversuche ausgeführt bei -10^0, -20^0, -80^0 und -170^0. Diese Temperaturen wurden mit Kältemischungen, Kohlensäureschnee und flüssiger Luft erreicht. Bei der Temperatur der flüssigen Luft war es nicht möglich, die Proben nach der Einspannung noch zu kühlen, wie dies bei den ersten Temperaturen geschah; da jedoch die Einspannung nur einige Sekunden erfordert, dürfte

-20^0 -170^0

Fig. 1. Zerreißvorgang von Zweikristallsystemen von Eisen bei tiefen Temperaturen.

ein wesentlicher Temperaturanstieg über die Temperatur der flüssigen Luft nicht erfolgt sein und die Temperatur bei diesen Versuchen -170^0 nicht überschritten haben.

Um eine Vorstellung von den Bruchvorgängen zu geben, sind in Fig. 1 zwei Proben eines bei -170^0 und eines bei -20^0 zerrissenen Materials wiedergegeben. Es stellte sich heraus, daß bei keinem der zehn Versuche ein Korngrenzenbruch eintrat. Dagegen ist bei den verschiedenen Temperaturen das Maß der Formänderung stark verschieden. Bei den untersuchten Systemen liegt auch unter 0^0 noch ein beträchtliches Formänderungsvermögen vor. An der abgebildeten Probe, die bei -20^0

zerrissen wurde, ist deutlich (Schattenwirkung) die Ausbildung einer Einschnürung in dem hellen Kristall zu sehen, die zu einer schneidenförmigen Ausbildung des Bruches geführt hat. Eine Einschnürung erfolgt auch noch bei den nächsten, tiefer gelegenen Temperaturen. Dagegen tritt bei —170° ein Zubruchgehen der Einzelkristalle praktisch ohne Formänderung auf (Fig. 1. Scharfe Kante ohne Schatten). Die genauen Temperaturen, bei denen das Formänderungsvermögen der Einzelkristalle Null wird, sind noch nicht ermittelt, es scheint so, als ob die Grenze nicht sehr viel höher als —170° liegt, da bereits eine Formänderung auftritt, wenn man den in flüssiger Luft gekühlten Kristall für einige Sekunden länger sich erwärmen läßt.

Die Feststellung über das Formänderungsvermögen entspricht weitgehend den Ergebnissen von Goerens und Mailänder* an polykristallinem Material, die dieselbe bei statischen Zerreißversuchen erhalten haben. Außer genauerer Festlegung der Temperaturgrenzen ist weiterhin noch der Einfluß der Deformationsgeschwindigkeit und der Kristallgröße zu untersuchen. Auch die Kaltsprödigkeit des Eisens unterscheidet sich ebenso wie seine Warmsprödigkeit von der Warmsprödigkeit des Messings und Kupfers grundsätzlich dadurch, daß das geringe Formänderungsvermögen jedenfalls nicht allgemein mit einem Versagen der Kohäsion an den Korngrenzen zusammenhängt.

Die festgestellten Ergebnisse wurden in großen Zügen auch an einigen von Hand angestellten statischen Biegeversuchen bestätigt.

Zusammenfassung. An Systemen aus großen Kristallen von Eisen wurde untersucht, ob die Kaltsprödigkeit bei Temperaturen unter 0° mit Korngrenzenbruch zusammenhängt. Es zeigte sich, daß bei den untersuchten Bedingungen Korngrenzenbruch niemals auftrat. Wohl tritt aber bei genügend tiefer Temperatur ein Bruch der Einzelkristalle praktisch ohne Formänderung auf.

Breslau, Techn. Hochschule, Lehrstuhl für Metallkunde.

* Bach-Heft des Vereins deutscher Ingenieure 1927, S. 27.

Zur Feldstärkenabhängigkeit der Ionenleitung in Salzkristallen *.

Von **Adolf Smekal** in Halle a. d. Saale.

(Eingegangen am 13. Juni 1929.)

1. Literaturübersicht. 2. Inhomogene Feldverteilung und Verunreinigungsleitung. 3. Der Normalfall linearer Feldverteilung und seine Bedingungen. 4. Die Feldstärkenabhängigkeit des Ionenleitvermögens bei linearen Gegenfeldern im Lockerionengebiete. 5. Die „wahre" Ionenleitfähigkeit der Kristalle und ihre Bestimmung aus dem Temperaturgesetz des „Dauer"leitvermögens. 6. Zur theoretischen Deutung der Feldstärkenabhängigkeit des Lockerionen-Leitvermögens. — Ergebnisse.

§ 1. Literaturübersicht. Wenn man die Frage prüft, welche Abhängigkeit das Ionenleitvermögen fester Stoffe von der angelegten elektrischen Feldstärke aufweist und welcher Potentialabfall hierbei im festen Leiter auftritt, dann liefert die bisherige Literatur ein durchaus verwirrendes Bild.

Wie schon seit langem bekannt, sinkt das Leitvermögen nach dem Anlegen einer Potentialdifferenz, um nach Ablauf einer gewissen Zeit einen konstanten Dauerwert zu erreichen oder einem solchen zuzustreben. Nachdem es nicht gelungen war, für diesen zeitlichen Abfall ein allgemeingültiges Gesetz aufzustellen, hat man versucht, ohne die Kenntnis eines solchen auszukommen. S. W. Richardson hat zuerst den Nachweis erbracht, daß für nicht allzu große Feldstärken zu jedem beliebigen experimentell faßbaren Zeitpunkte das Ohmsche Gesetz exakt gültig ist, wenn man der Ausbildung des im Innern des Leiters entstehenden Gegenfeldes Rechnung trägt, sowie den Änderungen der damit verknüpften Raumladungen **. Um die gleiche Zeit wurde von H. H. Poole die Existenz einer sehr bedeutenden Feldstärkenabhängigkeit des Dauerwertes der Ionenleitfähigkeit für hohe Feldstärken entdeckt ***, die einem einfachen Exponentialgesetz folgt, das später auch andere Autoren bestätigt fanden ****. Eine genauere Bearbeitung des Gebietes mittlerer Feldstärken wurde bisher nicht versucht.

---

* Über den Inhalt dieser und einen Teil der nachfolgenden Veröffentlichung von Herrn F. Quittner wurde bereits anläßlich der Tagung des Gauvereins Bayern der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in München am 29. Juni 1928 berichtet. Vgl. A. Smekal, Verh. D. Phys. Ges. (3) **9**, 37, 1928. Die ausführliche Veröffentlichung ist durch den Wechsel meines Lehramtes verzögert worden.

** S. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. (A) **92**, 41, 101, 1916; **107**, 101, 1925.

*** H. H. Poole, Phil. Mag. **32**, 112, 1916; **34**, 195, 1917; **42**, 488, 1921.

**** H. Schiller, Ann. d. Phys. **81**, 32, 1926; **83**, 137, 1927; F. Quittner, Wien. Ber. **136** [2a], 151, 1927.

Der Verlauf des Potentialabfalles im Innern eines elektrolysierten Festkörpers wurde an Gläsern und an Quarz in seinen Grundzügen von Warburg und Tegetmeier bereits vor langer Zeit zutreffend erkannt*. Die Untersuchungen Joffés an Quarz und Kalkspat haben hierfür quantitative Vorstellungen gegeben und für beide Stoffe verschiedene Typen inhomogener Feldverteilungen geliefert**. An Steinsalz hat v. Seelen dagegen einen gleichmäßigen Potentialabfall festgestellt***.

Die Gültigkeit des für kleine Feldstärken nachgewiesenen Ohmschen Gesetzes wurde von Joffé und seiner Schule auf hohe Feldstärken extrapoliert. Gegen die dafür geltend gemachten experimentellen Belege**** wurden begründete Bedenken erhoben†, die bisher noch nicht entkräftet wurden††. Nach der Ansicht Joffés müßte der von Poole gefundenen Abhängigkeit des Dauerleitvermögens von der Feldstärke die Unabhängigkeit eines wahren Ohmschen Leitvermögens gegenübergestellt werden. Wie Schiller bemerkt hat†††, müßte dieses Ohmsche Leitvermögen dann eine obere Grenze für die Poolesche Leitfähigkeitszunahme darstellen. Ein solcher Grenzwert ist bisher nicht gefunden worden und widerspräche dem gut bestätigten Pooleschen Exponentialgesetz; auch hat das letztere vom Standpunkt der Jofféschen Vorstellungen aus noch keine vernünftige Deutung finden können.

In der neueren Lehr- und Handbuchliteratur ist der vorstehend zusammengefaßte Sachverhalt ausnahmslos unvollständig oder einseitig dargestellt. Die beiden von Joffé an Kalkspat und Quarz untersuchten Gegenfeldtypen werden namentlich in dem für den Techniker bestimmten Buche von Semenoff und Walther†††† als einzige universale Typen geschildert, obgleich das nach der Literatur sicherlich nicht zutreffend sein kann.

---

* E. Warburg und F. Tegetmeier, Wied. Ann. **35**, 455, 1888; **41**, 18, 1890.

** A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923; in dieser Arbeit findet sich auch eine ähnliche Überprüfung des Ohmschen Gesetzes für kleine Feldstärken, wie sie zuerst von Richardson (l. c.) gegeben wurde. Das von Joffé aufgestellte Gesetz ist jedoch weniger allgemein als das von Richardson erkannte, vgl. S. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 101, 1925.

*** D. v. Seelen, ZS. f. Phys. **29**, 125, 1925.

**** K. Sinjelnikoff und A. Walther, ebenda **40**, 786, 1927.

† H. Schiller, ebenda **42**, 246, 1927; siehe auch A. D. Goldhammer, ebenda **47**, 671, 1928.

†† A. Joffé, ebenda **48**, 288, 1928; H. Schiller, ebenda **50**, 577, 1928.

††† Siehe vorige Anmerkung.

†††† N. Semenoff und A. Walther, Die physikalischen Grundlagen der elektrischen Festigkeitslehre. Berlin, Springer, 1928; ebenso bei A. Joffé, The Physics of Crystals. New York, McGraw-Hill B. Comp., 1928.

§ 2. Verunreinigungsleitung und inhomogene Feldverteilung. Die eben berührte Unklarheit über das Wesen der Feldstärkenabhängigkeit des Dauerleitvermögens kann nur behoben werden, wenn es gelingt, jenes Minimum von Voraussetzungen aufzufinden, das für ihr Vorhandensein tatsächlich maßgebend ist. Schon ein flüchtiger Blick auf die Beschaffenheit der bisher untersuchten Stoffe lehrt, daß sie allesamt nicht von hinreichender chemischer Reinheit waren, um nach kürzerem oder längerem Stromdurchgang mit Sicherheit als chemisch unverändert gelten zu dürfen.

Nach den klassischen Untersuchungen von Warburg und Tegetmeier weiß man z. B., daß natürlicher Quarz praktisch als Verunreinigungsleiter zu gelten hat, da seine Leitfähigkeit quantitativ von Alkaliionen herrührt. In Übereinstimmung damit zeigen die bekannten Leitfähigkeitswerte von natürlichem Quarz Unterschiede um sechs Zehnerpotenzen *, auch ist es nicht gelungen, bei hohen Feldstärken und „unlöslicher" Anode ein meßbares konstantes Dauerleitvermögen des Quarzes festzustellen **. Der Alkaligehalt des Quarzes verringert sich mit der durchgegangenen Strommenge, insbesondere in den anodenseitigen Schichten, worauf die beobachtete inhomogene Gegenfeldverteilung zurückzuführen ist. Bei Gläsern sind diese Erscheinungen nach Elektrolyse mit unlöslichen oder schwerlöslichen Anoden wohlbekannt. Ebenso liegen die Verhältnisse beim Kalkspat, wo an einer Mitwirkung von Verunreinigungen nach Ausweis seiner Leitfähigkeits-*** und Verfärbungseigenschaften **** gleichfalls nicht zu zweifeln ist. Die überzeugendste Bestätigung dafür erbringt Joffé in einem inzwischen erschienenen Buche selbst †, freilich ohne daraus die von uns gefolgerte Einsicht zu gewinnen, daß die Quarz- und Kalkspatergebnisse für tiefergehende Schlüsse keine weitere Bedeutung haben, als eben die, den Verunreinigungswirkungen unbedingt aus dem Wege gehen zu müssen. Joffé gibt an, daß ein Kalkspat amerikanischer Herkunft gegen den früher benutzten Islandspat ein viel kleineres Leitvermögen besaß und die vordem gefundenen Polarisationserscheinungen nicht aufwies.

---

* Dasselbe gilt für Quarzglas. Vgl. meinen Bericht über das elektrische Leitvermögen der Gläser vom Hamburger Naturforschertag Herbst 1928 (erscheint in der ZS. f. techn. Phys. 1929).

** H. Schiller, Ann. d. Phys. **83**, 137, 1927.

*** Vgl. dazu A. Smekal, ZS. f. techn. Phys. **8**, 561, 1927; S. 563 ff. und 570.

**** K. Przibram, Wien. Ber. **136** [2a], 435, 1927.

† A. Joffé, The Physics of Crystals. New York, McGraw Hill B. Comp., 1928, S. 124.

Nach den verfügbaren Leitfähigkeitsdaten* muß auch Glimmer als typischer Verunreinigungsleiter angesehen werden, so daß es nicht zu verwundern wäre, wenn auch an ihm inhomogene Gegenfelder auftreten würden.

Diese Feststellungen lassen die Frage als berechtigt erscheinen, ob im Falle chemisch möglichst gereinigter fester Leiter inhomogene Gegenfelder überhaupt auftreten können, falls durch Benutzung „löslicher" Elektroden jede, auch säkulare Veränderung der chemischen Zusammensetzung hintangehalten wird. Nach den umfangreichen an Gläsern gemachten Erfahrungen ist dies zu verneinen und daraufhin ist es sehr befriedigend, den gleichen Sachverhalt auch an Steinsalz und salzartigen Verbindungen bestätigt zu finden. Nach den Beobachtungen von v. Seelen, die darin kürzlich auch von Gingold bestätigt wurden**, ist der Potentialabfall im Steinsalzkristall bei den untersuchten kleinen Feldstärken praktisch linear; die gefundenen Abweichungen von der Linearität sind im Kristall örtlich festgelegt und daher entweder eine Folge der vorhandenen Verunreinigungen oder anderweitiger Unregelmäßigkeiten seines Lockerbaues. Zur Orientierung über die Verhältnisse bei hohen angelegten Feldstärken wurde in der nachfolgenden Untersuchung von Herrn F. Quittner die im Kristall enthaltene Gegenspannung eingefroren und ihre räumliche Verteilung durch partielles Ablösen des Kristalls untersucht. Auch hier fand sich kein Anzeichen für eine inhomogene Feldverteilung, insbesondere in Elektrodennähe.

Direkte Versuche über die Feldverteilung in anderen, insbesondere chemisch weitgehend gereinigten Stoffen, liegen nicht vor, dagegen Wahrnehmungen, die die gewünschte Aufklärung auf indirektem Wege ermöglichen. Durch Leitfähigkeits- und Diffusionsmessungen an einer Anzahl fester Salze konnten Tubandt, Reinhold und Jost bestätigen, daß sich der Diffusionskoeffizient einer wanderungsfähigen Ionenart aus deren Leitvermögen berechnen lasse und umgekehrt***. Diese Berechnung hat zur Voraussetzung, daß die elektrisch bewirkten Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen im ganzen Kristallvolumen ebenso gleichartig beschaffen sind, wie die spontanen thermischen Wanderungs-

---

* H. H. Poole, Phil. Mag. **34**, 195, 1917; H. Schiller, Ann. d. Phys. **81**, 32, 1926; K. Sinjelnikoff und A. Walther, ZS. f. Phys. **40**, 793, 1927; N. Ussataja und B. Hochberg, ZS. f. Phys. **46**, 88, 1927.

** D. v. Seelen, l. c.; J. Gingold, ZS. f. Phys. **50**, 633, 1928.

*** C. Tubandt, H. Reinhold und W. Jost, ZS. f. anorg. Chem. **177**, 253, 1928; W. Jost, Diss. Halle, 1927. — Bei der Umrechnung tritt ein empirischer Faktor von der Größenordnung Eins auf, der temperaturunabhängig ist und daher die Bündigkeit des obigen Schlusses nicht gefährden kann.

geschwindigkeiten, für die dies durch die Kontrolle der Diffusionsgesetze nachgeprüft erscheint. Im Falle inhomogener Feldverteilung wäre aber diese Gleichartigkeit verletzt und die erwähnte Umrechnung undurchführbar. Auch hier spricht also alles für die homogene Feldverteilung.

§ 3. Der Normalfall linearer Feldverteilung und seine Bedingungen. Die lineare Feldverteilung ist danach wohl als der „Normalfall" im festen elektrolytischen Leiter anzusehen. Das Zustandekommen inhomogener Gegenfelder scheint im wesentlichen an Verunreinigungseffekte in Verbindung mit der Benutzung unlöslicher oder schwerlöslicher Elektroden geknüpft zu sein, welche einen Ersatz der ausgewanderten fremden Elektrizitätsträger nicht zulassen. Die nach Tubandt bei nicht zu hohen Temperaturen vorhandene allgemeine Unipolarität der elektrolytischen Eigenleitung fester Stoffe ist, wie der Fall des Steinsalzes beweist, für die Ausbildung inhomogener Gegenfelder sicherlich nicht wesentlich*. Andererseits liegt es auf der Hand vorauszusehen, daß von dem unipolaren oder bipolaren Charakter einer merklichen elektrolytischen Verunreinigungsleitung bei unlöslichen Elektroden die räumliche Beschaffenheit der dann entstehenden inhomogenen Feldverteilung abhängig ist**; im Falle bipolarer Verunreinigungsleitung mag der Ersatz einer unlöslichen Elektrode durch eine lösliche noch weitere Differenzierungen zur Folge haben.

Die Ausbildung eines nichtlinearen Potentialabfalles ist gleichbedeutend mit dem Auftreten örtlich verschiedener Leitfähigkeiten. In allen genannten Fällen wird also erforderlich sein, daß jede Änderung der leitenden Verunreinigungsgehalte eine örtlich merkliche Leitfähigkeitsänderung bewirkt. Bei einfach gebauten Stoffen ist dies nur möglich, wenn ihre Eigenleitung — wie bei Quarz und Kalkspat — von der Verunreinigungsleitung zunächst größenordnungsmäßig übertroffen wird. Ist dem nicht so, dann wird auch im unreinen Kristall ein merklich linearer Spannungsabfall zu finden sein. Ein typisches Beispiel hierfür ist das natürliche Steinsalz, dessen reichliche Verunreinigungen ja wohlbekannt sind. Man kann einen solchen Kristall durch Dauerbeanspruchung „elektrolytisch reinigen" und dadurch sein Leitvermögen erniedrigen, ohne die Linearität seiner Feldverteilung merklich zu beeinflussen. Auch in diesem „leitfähigkeitsreinen" Zustande konstanten Dauerleitvermögens enthält der Kristall im allgemeinen

---

* Für Steinsalz sind praktisch alle zur Verwendung gelangten Metallelektroden „lösliche" Elektroden.

** Vielleicht ist der Quarz- sowie der Kalkspattypus Joffés gerade mit diesen beiden Hauptfällen in Verbindung zu bringen.

noch merkliche chemische Verunreinigungen, aber diese beeinflussen das Leitvermögen nicht mehr direkt, sondern nur indirekt durch Beeinflussung seines Lockerbaues; verschiedene Kristallexemplare können also noch verschiedene Leitvermögen besitzen und trotzdem jeder Einzelkristall für sich „leitfähigkeitsrein" sein*.

Die Bedingung einer elektrolytischen Verunreinigungsleitung, welche die Eigenleitung größenordnungsmäßig übertrifft, ist bei Ionenleitern bisher nur im Temperaturgebiete merklicher Lockerionenleitung** bekannt geworden. Bei den hohen Temperaturen weitaus überwiegender Gitterionenleitung tritt der Einfluß von Verunreinigungen auf das Leitvermögen völlig zurück***. Soweit diese Erfahrung sich auch fernerhin bestätigt, ist das Auftreten inhomogener Gegenfelder nur im Temperaturgebiet merklicher oder alleiniger Lockerionenleitung der Kristalle möglich. Umgekehrt ist zu folgern, daß im Temperaturbereich überwiegender Gitterionenleitung in den Kristallen stets nur ein linearer Potentialabfall auftritt. Dieses Gebiet ist das einzige, in dem der Einfluß des Lockerbaues der Realkristalle auf die Leitfähigkeitserscheinungen so weitgehend als möglich ausgeschaltet erscheint; daß die lineare Feldverteilung gerade hier eine ausgezeichnete Rolle spielt, rechtfertigt noch von einer neuen Seite her, gerade in ihr den „Normalfall" des inneren Gegenfeldes zu erblicken.

Nachdem die technisch wichtigen Isolierstoffe vorwiegend bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen benutzt werden und meist auch nicht reine Stoffe im Sinne unmerklicher Verunreinigungsleitung sind, wird die Ausbildung inhomogener Gegenfelder hier immer von besonderem Interesse sein. Dies gilt namentlich von jenen Fällen, wo die Verwendung „löslichen" Elektrodenmaterials nicht angängig ist, so daß selbst bei wohldefiniertem Isolationsmaterial (Glas, Porzellan) mit säkularen Veränderungen seiner chemischen Zusammensetzung zu rechnen ist, die dann auch örtlich ausgeprägte Leitfähigkeitsänderungen zur Folge haben können.

---

* Man vgl. hierzu die in der Arbeit von F. Quittner gegebenen Dauerleitfähigkeiten elektrolytisch gereinigter Steinsalz- und Sylvinkristalle für kleine Feldstärken; insbesondere die für Bruchstücke des gleichen Sylvinkristalls gefundenen reellen Verschiedenheiten.

** A. Smekal, ZS. f. techn. Phys. **8**, 561, 1927; ZS. f. Phys. **45**, 869, 1927; ZS. f. Elektrochem. **34**, 472, 1928.

*** Vgl. z. B. die Angaben für Steinsalz bei A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923; sowie G. Tammann und G. Veszi, ZS. f. anorg. Chem. **150**, 355, 1926. Die in Schmelzpunktnähe vielfach erkennbaren Verunreinigungswirkungen sind nach Tubandt auf die Bildung eutektischer Schmelzen zurückzuführen und gehören daher nicht mehr allein der festen Phase an.

§ 4. Die Feldstärkenabhängigkeit des Ionenleitvermögens bei linearen Gegenfeldern im Lockerionengebiet. Die vorstehende Klärung der Bedingungen für das Zustandekommen inhomogener Gegenfelder zeigt, daß ein Kristall bei geeigneten Reinheitsgraden für ganz beliebige Temperaturen stets nur einen homogenen Spannungsabfall aufzuweisen braucht. Die unübersichtliche Komplikation der inhomogenen Gegenfelder erscheint damit ausgeschaltet und es entsteht die Frage, wie die Feldstärkenabhängigkeit der Leitfähigkeit eines solchen Kristalls beschaffen ist. Die bisherigen Ergebnisse (§ 1) liefern dafür keinen sicheren Anhaltspunkt, nachdem Quarz, Kalkspat und Glimmer wegen ihrer Verunreinigungen ausscheiden und die untersuchten Gläser offensichtlich meist mit unlöslichen Anoden behandelt worden waren*. Am ehesten kämen noch die Messungen Schillers an natürlichen Gipskristallen in Betracht, doch waren gerade hier ungeklärte Anomalien aufgetreten.

Nachdem die Linearität der Gegenfelder in Steinsalzkristallen bereits durch v. Seelen nachgewiesen worden war, wurde die Feldstärkenabhängigkeit des Dauerleitvermögens von Steinsalzkristallen untersucht. Die Messungen wurden von Herrn Dr. F. Quittner-Wien, zunächst für eine Meßtemperatur von 90° C, ausgeführt und sind in der nachfolgenden Arbeit von ihm mitgeteilt. Im Gegensatz zu den von anderer Seite gehegten Erwartungen, ist eine Feldstärkenabhängigkeit tatsächlich vorhanden, und zwar in sehr beträchtlichem Ausmaß. Für hohe Feldstärken ergibt sich der von Poole gefundene logarithmisch-lineare Zusammenhang zwischen Leitvermögen und angelegter Feldstärke als Grenzgesetz.

Die gewählte Meßtemperatur kennzeichnet die gefundenen Leitvermögen als Lockerionenleitvermögen ebensowohl (ungetemperter) natürlicher Lösungskristalle als (mehr oder minder stark getemperter) künstlicher

---

* Von diesen Bedenken werden also die von Sinjelnikoff und Walther (l. c.) zur Stützung der Joffé schen Auffassung von der Natur der Feldstärkenabhängigkeit angestellten Untersuchungen mitbetroffen, da diese gerade an Gläsern und an Glimmer vorgenommen sind. Man vgl. auch die späteren (!), ebenfalls aus der Joffé schen Schule stammenden Glimmermessungen von N. Ussataja und B. Hochberg, ZS. f. Phys. **46**, 88, 1927, die nach dem gleichen Verfahren angestellt sind, aber die notwendige Kenntnis des „wahren" Glimmerleitvermögens nicht zu ermitteln vermochten, wie die Autoren selbst angeben! — Die Ergebnisse der Messungen von Sinjelnikoff und Walther wurden seither sehr erschüttert durch die Messungen von G. Güllner, Arch. f. Elektrot. **22**, 141, 1929, der an Glas, Glimmer und Gips keine reelle kurzzeitige Ausbildung von Polarisationsspannungen nachweisen konnte (Zusatz b. d. Korrektur).

Schmelzflußkristalle des Na Cl*. Diese beiden Kristallarten, deren Verschiedenheiten schon an früherer Stelle ausführlich besprochen wurden**, sind untersucht worden, um den Einfluß des verschiedenen Reinheitsgrades sowie der Anzahl und Qualität der vorhandenen Lockerstellen auf die Feldstärkenabhängigkeit kennenzulernen. Die Messungen Quittners ergeben eine deutliche Verschiedenheit der Feldstärkenabhängigkeit, sowohl bei mittleren Feldern als auch hinsichtlich der Neigung der Pooleschen Grenzgerade bei hohen Feldstärken. Unabhängig von allen speziellen Deutungsversuchen (§ 6) ist damit gezeigt, daß der Mechanismus der Feldstärkenabhängigkeit des Leitvermögens im Lockerionengebiet jedenfalls von der Lockerstruktur der Kristalle abhängig ist. Der Einfluß der Verunreinigungen ist an den Leitfähigkeitscharakteristiken von verschieden weitgehend elektrolytisch gereinigten Kristallen deutlich erkennbar.

Ob auch im Temperaturgebiet der Gitterionenleitung des Steinsalzes ($>$ 500° C) eine merkliche Feldstärkenabhängigkeit des Leitvermögens vorhanden ist, dürfte experimentell schwierig zu entscheiden sein. Es ist beabsichtigt, diese Frage durch Untersuchung der Silberhalogenide zu klären, deren Gitterionenleitung schon in der Nähe des Eispunktes einsetzt***.

§ 5. Das „wahre" Ionenleitvermögen der Kristalle und seine Ermittlung aus dem Dauerleitvermögen. Wie bereits erwähnt, würde die Joffésche Auffassung der Feldstärkenabhängigkeit (§ 1) zur Folge haben, daß das bei niedrigen Feldstärken bestimmte „wahre" Ohmsche Leitvermögen eine obere Grenze für die Zunahme des „Dauer"-leitvermögens bei hohen Feldstärken darstellt. Es fragt sich daher, wie man dieses hypothetische Grenzleitvermögen einwandfrei bestimmen kann.

Das „wahre" Ohmsche Leitvermögen wird gewöhnlich dem „Einsatzleitvermögen" gleichgesetzt, das im Augenblick des Anlegens irgend einer Feldstärke an den Kristall vorhanden ist. Es scheint uns bisher noch durchaus unentschieden, ob ein solches scharf definiertes Eigenleitvermögen wirklich in allen Fällen existieren muß; unbezweifelbar ist nur, daß das Leitvermögen in jedem Falle zu irgend einem Zeitpunkt während des Einschaltvorganges einen Maximalwert besitzt, von dem monotones Absinken zum Limeswert des „Dauer"leitvermögens stattfindet. Das

---

* Über den Einfluß der Temperung auf das Dauerleitvermögen von Steinsalzkristallen vgl. man die seither erschienene Veröffentlichung von F. Quittner und A. Smekal, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 162, 1929.

** A. Smekal, ZS. f. Phys. **55**, 289, 1929.

*** Vgl. A. Smekal, ZS. f. Elektrochem. **34**, 472, 1928; Anm. auf S. 476.

Zeitgesetz dieses Absinkens ist jedoch, wie bereits erwähnt, noch unbekannt, auch ist es nicht möglich, miteinander vergleichbare Folgewerte des gesuchten „wahren" Leitvermögens am gleichen Kristall etwa für verschiedene Temperaturen anzugeben*. Die direkte Bestimmung des vermuteten „Einsatzleitvermögens" wäre erst möglich, wenn man jenes Zeitgesetz kennt und außerdem weiß, daß das erwähnte Leitfähigkeitsmaximum sprungweise erreicht wird, d. h. genau am Beginne des Einschaltvorganges gelegen ist. Da der Absturz des Einsatzstromes vielfach sehr steil ist, müßte man das Zeitgesetz sehr genau beherrschen, um durch rückschreitende Extrapolation aus später gemessenen Leitfähigkeitswerten einen scharf bestimmten Schnittpunkt mit der Einsatzordinate abzuleiten.

Auch wenn dies alles exakt ausführbar wäre, wüßte man noch immer nichts völlig Gesichertes über die Bedeutung des erhaltenen Leitfähigkeitsmaximums. Der Einsatz-Stromstoß wird zweifellos die leichtest beweglichen Elektrizitätsträger transportieren, also eine Bevorzugung aller leitfähigkeitssteigernden Verunreinigungen in sich schließen. Man darf dagegen nicht etwa einwenden, daß im Falle eines merklichen Anteils der Verunreinigungen am Einsatzstrom, diese alsbald aus dem Kristall hinausgespült sein müßten, so daß eine Wiederholung der Versuche unter allen Umständen durch einen merklich erniedrigten Einsatzstrom kenntlich werden, also eine „elektrolytische Reinigung" zur Folge haben müßte. Das kann nur dann mit Sicherheit zutreffen, wenn die störenden Verunreinigungen bipolar leiten und die Dauer des Einschaltvorganges dazu hinreichen würde, dieselben völlig zu beseitigen — was natürlich nie zutrifft. Auch wenn elektrolytische Reinigung vorausgegangen ist, tragen die Verunreinigungen ebenso zur Ausbildung einer leitfähigkeitsmindernden Raumladung im Kristall bei, wie das saubere Kristallmaterial, so daß mit einer Rückbildung der Raumladung auch eine Regeneration ihrer Einsatzwirkung möglich bleibt. Wegen der geringen, vom Einsatzstrom transportierten Elektrizitätsmengen ist eine qualitative Beurteilung der ausgewanderten Elektrizitätsträger natürlich hoffnungslos. Die bisherigen Ergebnisse der extrapolatorischen Bestimmung von „Einsatzleitvermögen"** sind nach den aufgezählten Möglichkeiten und Unsicherheiten jedenfalls mit berechtigter

---

* Dieser letztere Punkt wurde bereits von Joffé der Darstellung solcher Messungsergebnisse von N. A. Salessky, ZS. f. Phys. **52**, 695, 1929 und A. D. Goldhammer, ebenda **52**, 708, 1929 mit vollem Recht entgegengehalten, vgl. S. 725 der letzteren Arbeit.

** K. Sinjelnikoff und A. Walther, ZS. f. Phys. **40**, 786, 1927; N. Ussataja und B. Hochberg, ebenda **46**, 88, 1927.

Skepsis anzusehen, namentlich immer dort, wo Verunreinigungswirkungen nicht besonders ausgeschlossen waren*. Mögen diese Ergebnisse fallweise selbst das Richtige treffen, so scheint es doch unerläßlich, ihre Brauchbarkeit noch auf einem unabhängigen Wege sicherzustellen.

Ein solcher Weg ist in der Tat vorhanden und durch das bekannte Gesetz der Temperaturabhängigkeit des Ionenleitvermögens** dargeboten. Die Erfahrung zeigt nämlich, daß mit zunehmender Temperatur, wenn die Leitvermögen der Festkörper genügend stark anwachsen, die inneren Gegenfelder immer geringer werden und schließlich ganz fortfallen. Bei genügend hohen Temperaturen müssen also die „wahren" Leitvermögen mit den „Dauer"leitvermögen identisch werden, so daß man durch Extrapolation dieser „Dauer"leitvermögen mittels des bekannten Temperaturgesetzes nach niederen Temperaturen hin, daselbst die „wahren" Leitvermögen ohne Benutzung der Einschaltvorgänge einwandfrei bestimmen kann.

Das Verständnis dieses wichtigen Zurücktretens der inneren Gegenfelder bei höheren Temperaturen begegnet keinen Schwierigkeiten, insbesondere wenn wir den einfachen Fall streng unipolarer Ionenleitung zugrunde legen***. Würde für jedes zur Elektrode abwandernde Ion sofort ein gleichbeschaffenes Ion nachrücken, dann wäre der Zustand des Kristalls in jedem Augenblick derselbe und kein Absinken des Einsatzstromes vorstellbar. Wird z. B. ein abgewandertes Kation im Steinsalzkristall nicht sogleich ersetzt, dann befindet sich am früheren Standorte dieses Kations ein unabgesättigtes Anion, dessen freie Ladung in der Nähe vorbeiwandernde andere Kationen anzieht und dadurch ihre Wanderungsgeschwindigkeit zur Elektrode herabsetzt. Geschieht das an vielen Stellen gleichzeitig, dann entsteht im Kristall eine negative Raumladung, welche die wirksame Feldstärke vermindert, so daß der Einsatzstrom gedrosselt wird; die Dichte der Raumladung ist annähernd überall die gleiche und daher bleibt der Spannungsabfall ein linearer, wie beobachtet. Ist die Raumladung dadurch stationär geworden, daß die Anzahl der abwandernden

---

* Siehe die erste Anmerkung zu § 4.

** A. Smekal, ZS. f. Phys. **45**, 869, 1927; ZS. f. techn. Phys. **8**, 561, 1927; ZS. f. Eletrochem. **34**, 472, 1928. Die in diesen Untersuchungen formelmäßig dargestellten Leitvermögen beruhen mit geringen Ausnahmen sämtlich auf Messungen aus den Temperaturgebieten verschwindender innerer Gegenfelder.

*** Die Ausdehnung der Betrachtungen auf bipolare Leiter ist leicht, wenn man die Verschiedenheit des Dissoziationsgrades der Anionen und Kationen benutzt; eine quantitative Durchführung der Theorie soll bei späterer Gelegenheit gegeben und auch geprüft werden.

Kationen abgenommen hat, bis sie der mittleren Anzahl der sogleich wieder besetzten Anionen-Standorte gleichgeworden ist, dann ist das „Dauerleitvermögen" erreicht. Dieses wird umso tiefer liegen, je kleiner die Anzahl der sogleich wieder besetzten Kationen-Standorte; diese wiederum hängt von der Gesamtzahl aller wandernden Kationen ab. Ist sie klein, wie bei tiefen Temperaturen, dann ist die Anzahl der Kationen-„Freiplätze" ebenfalls gering und gleicherweise auch die Wahrscheinlichkeit, daß die über das Kristallvolumen statistisch verteilten Leitungsionen gerade einen solchen „Freiplatz" ansteuern. Bei hohen Temperaturen ist die Raumdichte der Freiplätze und der Leitungsionen unvergleichlich größer, die stationäre Raumladung wird daher kleiner, so daß nennenswerte Gegenfelder nicht mehr zustande kommen Im Grenzfall genügend großer Leitvermögen muß also das „Dauerleitvermögen" mit dem gesuchten „wahren" Leitvermögen asymptotisch zusammenfallen.

Die angegebene Methode zur Bestimmung der „wahren" Leitvermögen bietet eine willkommene Gelegenheit zur Überprüfung der mittels des Einsatzstromes bestimmten Leitfähigkeitswerte und kann dadurch auch selbst überprüft werden. Leider sind bisher nur zwei genügend rein untersuchte Salze vorhanden, Natriumnitrat und Steinsalz. Für beide Stoffe liegen die erforderlichen „Dauer"leitfähigkeitsmessungen bei genügend hohen Temperaturen vor, sowie die von Ussataja und Hochberg* aus der Größe der Einsatzströme extrapolierten „Einsatz"leitvermögen, die den „wahren" Leitvermögen gleichen sollen. Natriumnitrat wurde von Ussataja und Hochberg im Temperaturbereich von 20° bis 306° C untersucht, wobei oberhalb 130° C keine Gegenfelder mehr gefunden wurden. Zwischen 130° und 306° C stimmen also das „wahre" und das „Dauerleitvermögen" miteinander überein. Die gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragenen Logarithmen der gemessenen Leitfähigkeitswerte liegen hier auf einer Geraden. Verlängert man diese gegen den Bereich tieferer Temperaturen, so sollten dies die „wahren" Leitfähigkeitswerte sein, wogegen die „Dauer"leitfähigkeiten natürlich kleinere Werte ergäben. Die von Ussataja und Hochberg aus dem Einsatzstrom gefolgerten „wahren" Leitfähigkeiten liegen tatsächlich auf der Geradenverlängerung**, so daß hier beide Wege zu übereinstimmenden Ergebnissen führen.

---

* N. Ussataja und B. Hochberg, l. c.

** Von Ussataja und Hochberg bereits graphisch illustriert, jedoch ohne Erkenntnis der grundsätzlichen Bedeutung für die Bestimmung der „wahren" Leitvermögen bei tiefen Temperaturen.

Eine ähnliche Übereinstimmung wie beim Natriumnitrat findet sich beim Steinsalz. Die von Ussataja und Hochberg mitgeteilten Messungen beziehen sich auf Schmelzfluß-Einkristalle zwischen 200° und 740° C und sind — soweit es sich nicht wieder um gegenfeldfreie Werte handelt — aus den Einsatzströmen abgeleitet. Die zweigliedrige Formeldarstellung, die man für den Temperaturgang dieser Leitfähigkeiten berechnen kann*, stimmt mit jenen für die Dauerleitfähigkeitsmessungen anderer Autoren** weitgehend überein, insbesondere ergeben sich genau dieselben „Ablösungsarbeiten" für die Lockerionen und die Gitterionen des Steinsalzes, die wir aus jenen Messungen früher ermittelt hatten.

Das Verschwinden der Gegenfelder im Natriumnitrat liegt bei einem spezifischen Leitvermögen von der Größenordnung $10^{-9}\,\Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$. Bei den Kaliumhalogeniden ist diese Grenze nach den Beobachtungen von Phipps und Partridge*** bei etwa $10^{-7}\,\Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$ anzunehmen. Aus unseren Betrachtungen kann geschlossen werden, daß, je nach den angewandten Stromdichten, praktisch sämtliche an reinen Salzen gemessenen Leitfähigkeiten von ähnlicher Größenordnung aufwärts als „wahre" Leitvermögen gelten dürfen, falls die Wanderungsgeschwindigkeiten ihrer Leitungsionen nicht allzu verschieden sind. Es ist sehr befriedigend, daß dies für den größten Teil der formelmäßig analysierten Leitfähigkeitsmessungen**** tatsächlich zutrifft, so daß diese als „wahre" Leitvermögen aufzufassen sind.

Die vorstehenden Ergebnisse scheinen darzutun, daß die Bestimmung von „wahren" Leitfähigkeiten für nicht allzu tiefe Temperaturen aus den Einsatzströmen für den „Normalfall" reiner Stoffe mit linearem Spannungsabfall — und wohl nur für diesen — ohne besondere Willkür möglich ist. Die Ermittlung dieser Leitfähigkeiten aus dem nun wohlbekannten Temperaturgesetz genügend großer „Dauer"leitvermögen wird jedoch offenbar auch dann noch zum Ziele führen, wenn die Extrapolation der „Einsatz"ströme nicht mehr willkürfrei erfolgen kann.

Zu den oben angeführten theoretischen Betrachtungen über die Ausbildung der inneren Gegenfelder sei noch hervorgehoben, daß sie von besonderen Voraussetzungen über die Natur des Leitvermögens — Lockerionen- oder Gitterionenleitung — unabhängig sind. Angenommen ist nur, daß die thermische Entstehung der Leitungsionen des Kristalls in

---

* Vgl. etwa ZS. f. Phys. **45**, 869, 1927.

** Siehe A. Smekal, ZS. f. techn. Phys. **8**, 561, 1927, § 6.

*** T. E. Phipps u. E. G. Partridge, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 1331, 1929.

**** A. Smekal, ZS. f. techn. Phys. **8**, 561, 1927; ZS. f. Elektrochem. **34**, 472, 1928.

allen seinen Raumteilen merklich gleichmäßig zahlreich erfolgt. Im Falle überwiegender Gitterionenleitung rühren die Ionen praktisch alle aus den ideal gebauten Gittergebieten des Realkristalls her, so daß die erwähnte Annahme sicherlich zutrifft. Das gleiche gilt für den Bereich der Lockerionenleitung, sofern ungestörte Kristalle mit merklich gleichartig verteilten Lockerstellen benutzt werden; wird die Lockerstellenverteilung z. B. durch geeignete plastische Deformation anisotrop gemacht, dann muß dies das Auftreten inhomogener Gegenfelder auch in reinen Stoffen zur Folge haben, und man gewinnt eine Methode, solche künstliche Anisotropien nun auch elektrisch nachzuweisen.

Der elektrisch vorbehandelte Kristall mit ausgebildetem inneren Gegenfeld unterscheidet sich nach unseren Vorstellungen vom normalen Kristall dadurch, daß eine bestimmte Anzahl seiner Ionen sich nicht auf ihren normalen Plätzen befindet, sondern in wechselnder Entfernung davon festgehalten wird und erst nach Überwindung erheblicher Reibungswiderstände dahin zurückzukehren vermag. Die Anzahl dieser Ionen ist außer durch die Größe der angelegten äußeren Feldstärke nur durch die Temperaturlage bedingt. Wird der Kristall, unter Spannung belassen, abgekühlt, so bleibt die Anzahl der freien Ionenplätze unverändert, die das Gegenfeld erzeugende Raumladung muß „einfrieren“ und wird auch nach Fortnahme der Spannung erhalten bleiben, wenn die Rückwanderung der Ionen durch die Temperatursenkung in ausreichend gesteigerter Weise verhindert wird. Wir haben hier die Deutung der von Quittner gemachten Wahrnehmung, daß man die Gegenfelder tatsächlich „einfrieren“ lassen und wieder „auftauen“ kann; der besprochene Mechanismus der Gegenfelder erscheint damit experimentell unmittelbar belegt.

§ 6. Zur theoretischen Deutung der Feldstärkenabhängigkeit des Dauerleitvermögens. Die angenäherte Geltung des Ohmschen Gesetzes bei geringen Feldstärken auch für das Dauerleitvermögen besagt, daß die Gegenfelder für solche Feldstärken proportional mit den äußeren Feldstärken anwachsen. Nach dem eben Gesagten ist das nur möglich, wenn im wesentlichen die Anzahl der Leitungsionen mit der jeweiligen tatsächlichen Feldstärke anwächst. Wollte man die Ionenbewegung als Fallbewegung im widerstehenden Medium auffassen, dann müßte gleichzeitig auch noch die Wanderungsgeschwindigkeit der Leitungsionen proportional mit der wirksamen Feldstärke zunehmen, was dem Ohmschen Grenzgesetz widerspricht. Es scheint daher notwendig, anzunehmen, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen wenigstens in erster Annäherung feldstärkenunabhängig sind und

die Zunahme der Stromdichte mit der angelegten Feldstärke sowohl beim „wahren" als beim „Dauer"leitvermögen wesentlich nur auf eine Zunahme der Leitungsionenanzahl zurückzuführen ist. Anscheinend ist dieser Mechanismus, abweichend von dem der Elektrizitätsleitung in Gasen und Flüssigkeiten, allgemein als für die festen Körper charakteristisch anzusehen.

Um daraufhin zu einem Verständnis der Feldstärkenabhängigkeit des Dauerleitvermögens zu gelangen, muß man noch wissen: a) ob die Anzahl der Leitungsionen auch bei hohen Feldstärken einfach proportional mit der Feldstärke zunimmt — wie es das Ohmsche Gesetz für geringe Feldstärken notwendig macht — oder b) ob sie hier einen stärkeren, z. B. exponentiellen Anstieg mit der Feldstärke aufweist.

Der Fall a entspricht offenbar der Joffé schen Auffassung von den Beziehungen zwischen „wahrem" und „Dauer"leitvermögen. Steigert man die äußere Feldstärke, dann nimmt die Anzahl der abwandernden Leitungsionen zu und damit auch jene der die Raumladung erzeugenden, dauernd unbesetzt bleibenden Ionen-„Freiplätze". Wird die Stromdichte genügend groß, dann kann die Anzahl der „Freiplätze" nicht mehr in gleichem Ausmaße zunehmen, da die Wahrscheinlichkeit der Wiederbesetzung eines Freiplatzes vergrößert wird: die Raumladung wächst mit der Feldstärke langsamer an als die Stromdichte, was auch direkt beobachtet ist*. Durch das allmähliche Zurückbleiben der Raumladung ergibt sich eine Zunahme des „Dauer"leitvermögens mit der Feldstärke; bei sehr hohen Feldstärken müßte die Raumladung beliebig klein werden und das „Dauer"leitvermögen asymptotisch in das „wahre" Leitvermögen übergehen.

Die hier vorausgesetzte Proportionalität der Leitungsionenanzahl mit der Feldstärke dürfte für die Gitterionen eines Realkristalls praktisch zutreffend sein**, außer etwa im Gebiet extrem hoher Feldstärken bei dünnsten Festkörperschichten von maximaler Durchschlagsfestigkeit. Für die Lockerionen dagegen ist ein stärkeres Anwachsen mit der Feldstärke (Fall b) denkbar, das auf eine merkliche Erniedrigung ihrer „Ablösungsarbeiten" zurückgehen müßte, verursacht durch die allgemeine elektrostatisch-elastische Dehnung des Dielektrikums***. Eine gleich-

* Vgl. zum Beispiel H. Saegusa, Nagaoka-Festschrift, Tokio 1925, S. 319.

** Vgl. dazu etwa A. Smekal, ZS. f. Phys. **45**, 869, 1927, § 3 in Verbindung mit dem Versuch einer gittertheoretischen Berechnung der Ionenleitung von W. Braunbek.

*** A. Smekal, Wien. Anz. 1927, S. 115; ZS. f. techn. Phys. **8**, 561, 1927, § 10.

artige, durch gewöhnliche elastische Anspannung bedingte beträchtliche Abnahme von Lockerionen-Ablösungsarbeiten wurde bereits anderwärts festgestellt*, namentlich auch an Steinsalzkristallen, die durch Plastizierung innere Spannungen erhalten hatten**.

Wenn eine mehr als proportionale Zunahme des „Dissoziationsgrades" der wanderungsfähigen Lockerionenart mit der Feldstärke tatsächlich eintreten kann, dann ist es natürlich klar, daß jetzt auch eine Steigerung des „wahren" Leitvermögens mit der Feldstärke vorhanden sein muß; das Dauerleitvermögen kann bei hohen Feldstärken keinem Sättigungswerte zustreben. Dies könnte namentlich im Temperaturgebiete verschwindender Raumladungen bzw. Gegenfelder bemerkbar werden, wo dann mit einer Zunahme direkt des „wahren" Leitvermögens mit der Feldstärke gerechnet werden müßte. Das Poolesche Exponentialgesetz ergibt sich in diesem Falle mit der Bedeutung einer ersten Näherung***.

Während der zuerst besprochene Fall a allein möglich ist bei genügend kleiner Gitterionenleitung, kann die zuletzt geschilderte Möglichkeit, wenn überhaupt, so nur in Temperaturgebieten mit überwiegender Lockerionenleitung verwirklicht sein. Trifft dies zu, dann hätte man in der Feldstärkenabhängigkeit der Ionenleitung ein neues Hilfsmittel zur eindeutigen Unterscheidung zwischen Gitter- und Lockerionenleitung.

Zu einer endgültigen Entscheidung darüber, welcher von den beiden besprochenen Mechanismen des Feldstärkeneinflusses im Gebiet der Lockerionenleitung zutreffend ist, reichen die vorhandenen Messungen nicht aus. Da Quarz, Kalkspat, Glimmer, Glas und sonstiges technisches

---

* Vgl. A. Smekal, Wien. Anz. 1927, S. 115; 1928, S. 62; Naturwiss. **16**, 262, 1928.

** D. Hartly, Diss. Szeged, 1929.

*** Siehe A. Smekal, ZS. f. techn. Phys. 8, 561 1927, § 10, wo dies — allerdings nur für den Fall verschwindender Gegenfelder — ausführlicher gezeigt wird. In dieser Arbeit wurde auch eine durch das äußere Feld bewirkte Änderung der Anzahl aller im Kristall vorhandenen Lockerionen in Betracht gezogen, die kaum ungezwungen begründet werden kann und daher wohl fallen zu lassen ist. Eine scheinbare Abnahme dieser Anzahl könnte übrigens dadurch zustande kommen, daß die oben erwähnte Herabsetzung von Lockerionen-Ablösungsarbeiten nicht sämtliche Lockerionen gleichmäßig betrifft; da die kleinsten Ablösungsarbeiten das Leitvermögen am stärksten beeinflussen, die Anzahl der in dieser Weise ausgezeichneten Lockerionen aber sicherlich kleiner als die aller vorhandenen Lockerionen ist, mag eine Verkleinerung der Anzahl der wirksamsten Lockerionen mit der Feldstärke noch zu den oben besprochenen Einflüssen hinzukommen.

Isoliermaterial aus den oben angeführten Gründen ausscheiden, bleiben nur die Steinsalzmessungen Quittners übrig. Das „wahre" Leitvermögen der von Ussataja und Hochberg untersuchten Schmelzfluß-Einkristalle von NaCl ergibt sich für Quittners Meßtemperatur 90° C mittels des quantitativ vielfach gesicherten Temperaturgesetzes der Lockerionenleitung zu rund $2 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. Da diese Kristalle auch bei höheren Temperaturen gemessen wurden, muß man sie mit den langsam gekühlten (getemperten) Schmelzflußkristallen Quittners vergleichen, deren kleinstes „Dauer"leitvermögen $0{,}9 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ war*. Bei einer Feldstärke von 110000 Volt/cm betrug das Leitvermögen dieses Kristalls etwas mehr als $3 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, ohne daß die Leitfähigkeitscharakteristik die Tendenz zur Annäherung an einen Sättigungswert zeigen würde**. Dieser Wert ist höher als das „wahre" Leitvermögen der Kristalle von Ussataja und Hochberg, das für kleine Feldstärken ermittelt wurde. Wäre in beiden Fällen dasselbe Kristallexemplar benutzt, so müßte auf eine klare Widerlegung des zuerst besprochenen Mechanismus geschlossen werden, dessen makroskopische Folgerungen mit der Joffé'schen Auffassung (§ 1) zusammenfallen. Wie die Ergebnisse von Quittner und Gingold*** zeigen, findet sich aber bei verschiedenen Exemplaren von Schmelzflußkristallen noch eine erhebliche Streuung der Leitfähigkeitswerte, die offenbar mit einer unzureichenden Reproduzierbarkeit der Kristallisationsbedingungen zusammenhängt. Für den Schmelzflußkristall kleinsten Leitvermögens von Quittner hat man bei kleinen Feldstärken etwa $0{,}5 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, so daß man an ihm bei 110000 V/cm eine Steigerung bis auf $2 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ wohl noch nicht erwarten könnte. Nun liegt die Durchschlagsfestigkeit des Steinsalzkristalls zwar noch erheblich höher als 110000 V/cm, so daß eine weitere Leitfähigkeitszunahme unzweifelhaft vorhanden ist, die auch den nach Joffé zu vermutenden Grenzwert noch übertreffen mag — ein sicherer Rückschluß ist aber einstweilen unausführbar.

Die von Quittner insbesondere an Steinsalz-Lösungskristallen gefundene überzeugende Bewährung des Pooleschen Gesetzes bei Feldstärken bis mindstens 200000 V/cm**** spricht, wenn auch wiederum nicht entscheidend genug, für die zweite oben dargelegte Möglichkeit. Die Folgerungen dieser letzteren finden sich bei den von Poole untersuchten

* F. Quittner, Tabelle 2, Kristall Nr. 3.
** Derselbe, Fig. 5, Kristall Nr. 3.
*** Derselbe, Tabelle 2; J. Gingold, ZS. f. Phys. **50**, 633, 1928.
**** Derselbe, Fig. 3.

Gläsern verwirklicht*; die Schwierigkeiten, die an diesen Stoffen bei Benutzung unlöslicher Anoden auftreten, lassen es jedoch ratsam erscheinen, auch hierin einstweilen nur ein vorläufiges Ergebnis zu erblicken.

Die Bedingungen, die eine endgültige experimentelle Entscheidung zwischen den beiden betrachteten Möglichkeiten des Feldstärkeneinflusses begünstigen können, sind auf Grund unserer Überlegungen leicht angebbar. Man benötigt zunächst die Kenntnis des Temperaturgesetzes der Lockerionenleitung für Temperaturen, bei denen keine merklichen inneren Gegenfelder mehr auftreten; dann untersucht man *am gleichen Kristallmaterial* den Feldstärkeneinfluß bei einer möglichst hochgelegenen Temperatur bis zu möglichst hochgelegenen Feldstärken. Da bei 200 bis 220° C das mit dem Wärmedurchschlag verbundene rasche Absinken der elektrischen Festigkeit des Steinsalzes eintritt, wird man diese Temperaturgrenze nicht merklich überschreiten dürfen. Versuche, die nach dieser Richtung hin unternommen werden sollen, sind bereits in Vorbereitung.

Ergebnisse.

1. Der *Normalfall* innerer Gegenfelder beim Elektrizitätsdurchgang durch reine, mit „löslichen" Elektroden versehene Kristalle ist eine merklich *lineare* Feldverteilung.

2. Die verschiedenen bisher beobachteten inhomogenen Gegenfeldtypen beruhen auf dem Vorhandensein von elektrolytischer Verunreinigungsleitung, die das Eigenleitvermögen des reinen Kristalls um Größenordnungen übertrifft. Die meist untersuchten Kristalle, Quarz, Kalkspat und Glimmer, zählen gerade zu dieser Stoffgruppe.

3. Die zuerst von *Poole* beobachtete Zunahme des „Dauer"leitvermögens mit der Feldstärke findet sich auch bei Kristallen mit linearem Spannungsabfall, als deren Vertreter Steinsalz genauer untersucht worden ist.

4. Das „wahre" Ionenleitvermögen von Kristallen kann mittels des bisher hierfür allgemein gültig befundenen Temperaturgesetzes ohne Ermittlung von Gegenfeldern oder Einsatzströmen gefunden werden, wenn man letzteres aus Messungen der „Dauer"leitfähigkeit bei Temperaturen verschwindender innerer Gegenfelder abgeleitet hat. Die untere Grenze dieser Temperaturen scheint größenordnungsmäßig durch ein spezifisches Ionenleitvermögen von etwa 10^{-7} bis $10^{-9}\,\Omega^{-1}\,.\,\mathrm{cm}^{-1}$ bestimmt zu sein.

---

* Vgl. die Analyse dieser Messungen, ZS. f. techn. Phys. 8, 561, 1927, § 10.

5. Es werden zwei verschiedene Möglichkeiten diskutiert, welche beide die Leitfähigkeitszunahme der „Dauer"leitvermögen mit der Feldstärke qualitativ wiedergeben. Die vorhandenen experimentellen Daten reichen zu einer endgültigen Entscheidung nicht aus, sprechen aber einstweilen mehr zugunsten jener Auffassung, nach der das bei geringen Feldstärken bestimmte „wahre" Leitvermögen bei genügend hohen Feldstärken vom „Dauer"leitvermögen des Kristalls übertroffen werden kann.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat die für die Leitfähigkeitszunahme benötigten Mittel, sowie einen Teil der benutzten Apparate zur Verfügung gestellt und die Zusammenarbeit mit Herrn Dr. F. Quittner ermöglicht, wofür der wärmste Dank ausgesprochen sei.

Halle a. d. S., Institut für theortische Physik.

Feldstärkenabhängigkeit des elektrischen Ionenleitvermögens von Einkristallen*.

Von **Franz Quittner** in Wien.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juni 1929.)

Das Dauerleitvermögen natürlicher und aus der Schmelze gezogener reinster Steinsalzkristalle zeigt bei einer Versuchstemperatur von 90° C nach elektrolytischer Reinigung eine Zunahme mit der Feldstärke. In den tieferen Spannungsbereichen ist die Leitfähigkeitssteigerung stärker, bei hohen Feldstärken ergibt sich in guter Annäherung eine exponentielle Abhängigkeit des Leitvermögens von der Feldstärke. Die Leitfähigkeitssteigerung ist bei natürlichen Kristallen stärker als bei Schmelzflußkristallen, welche zudem eine 10- bis 1000mal größere Leitfähigkeit besitzen. Natürlich gewachsene Sylvinkristalle zeigen eine bedeutend größere Leitfähigkeit und kleinere Feldstärkenabhängigkeit als natürliches Steinsalz. Orientierende Versuche weisen darauf hin, daß auch bei hohen Feldstärken die Verteilung der Gegenspannung im Kristallinneren im wesentlichen linear ist.

Gelegentlich einer umfangreicheren, von Prof. A. Smekal angeregten Untersuchung über das Leitvermögen von Salzkristallen wurde auch die Feldstärkenabhängigkeit der Ionenleitung von Steinsalz- und Sylvinkristallen untersucht. Dies erschien besonders deshalb interessant, weil diese Erscheinung bisher nur an Glas und einigen ungereinigten, natürlich gewachsenen Kristallen komplizierterer Bauart beobachtet wurde**.

Es gelangten sowohl künstliche, aus reinster NaCl-Schmelze gezüchtete*** Steinsalzkristalle, als auch optisch möglichst homogene Spaltstücke aus Wieliczka- und Staßfurter Steinsalz sowie von natürlichem Sylvin zur Untersuchung, von denen die am eingehendsten untersuchten (Kristallnummern 9, 16, 17 der Tabelle 1, vgl. Fig. 2 und 3) optisch vollkommen fehlerfrei waren.

Der Strom, der von einer konstanten Spannung durch einen Kristall getrieben wird, bleibt bekanntlich auch nach Ausbildung der inneren

---

* Über einen Teil der Ergebnisse dieser Arbeit wurde von A. Smekal bereits anläßlich der Tagung des Gauvereins Bayern der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in München am 29. Juni 1928 berichtet. Siehe Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **9**, 37, 1928.

** H. H. Poole, Phil. Mag. **32**, 112, 1916; **34**, 195, 1917; **42**, 488, 1921 (Glas und Glimmer); H. Schiller, Ann. d. Phys. **81**, 32, 1926; ZS. f. techn. Phys. **6**, 588, 1925 (Glas, Glimmer, Gips), sowie Ann. d. Phys. **83**, 137, 1927; Arch. f. Elektrot. **17**, 609, 1927 (Kalkspat und Quarz); F. Quittner, Wien. Ber. **136** [2a], 151, 1927 (Glas); V. E. Whitman, Journ. Opt. Soc. Amer. **12**, 11, 1926 (Quarz).

*** Über die Herstellung der Kristalle findet sich Näheres in der Wiener Dissertation von F. Blank, der uns die Schmelzflußkristalle zur Verfügung stellte. Ihm sowie Herrn F. Urbach danken wir herzlich dafür.

Gegenspannung im allgemeinen nicht konstant, sondern kann stunden- und tagelang abnehmen. Dieser Vorgang, nach C. Tubandt als „elektrolytische Reinigung" gedeutet und systematisch angewendet, wurde bei den vorliegenden Versuchen durch Anwendung hoher Spannungen so stark beschleunigt, daß diese Fehlerquelle praktisch völlig beseitigt werden konnte. Die verwendeten natürlichen Kristalle waren gewöhnlich nach etwa 10 Stunden, die Schmelzflußkristalle schon nach 5 Stunden dauernder Elektrolyse bei 30000 Volt/cm so weit gereinigt, daß weiterer Stromdurchgang keine meßbare Veränderung der Leitfähigkeit hervorbrachte.

Gemessen wurde auf elektrometrischem Wege der Dauerstrom, der nach vollständiger Ausbildung der Gegenspannung im gereinigten Kristall fließt. Die Spannung wurde einer Hochspannungsbatterie oder einer Gleichrichteranordnung* entnommen und mittels eines Präzisionsvoltmeters bzw. eines Hochspannungselektrometers gemessen. Als Material der fest haftenden Elektroden dienten Graphit, Quecksilber und durch Kathodenzerstäubung hergestellte Palladiumüberzüge; alle diese Elektrodenarten erwiesen sich unter den vorliegenden Versuchsbedingungen als gleichwertig. Die Versuchstemperatur betrug bei den hier berichteten Versuchen ausnahmslos 90° C; beim Übergang zu Messungen bei höherer Temperatur, über die später berichtet werden soll, zeigten sich dauernde Leitfähigkeitsveränderungen, die vorerst genauer untersucht werden mußten**.

A. Natürliche Steinsalzkristalle. Es wurde eine größere Anzahl von elektrolytisch gereinigten Kristallen verschiedener Herkunft untersucht, deren spezifische Leitfähigkeit je nach Güte und Herkunft verschieden war (siehe Tabelle 1). Von einigen besonders schönen Exemplaren, die uns Herr Prof. Dr. H. Michel, Direktor am Wiener Naturhistorischen Staatsmuseum, aus der Sammlung dieses Instituts zur Verfügung stellte, war festgestellt, daß sie seit ihrer Entstehung keine plastische Verformung erlitten hatten. Von den meisten Stücken wurden vier- bis fünfmal Spannungs-Leitfähigkeitskurven aufgenommen, deren Gestalt übereinstimmte.

Fig. 1 zeigt drei derartige Kurven, alle vom selben Wieliczkakristall herrührend, und zwar: Kurve I vor der elektrolytischen Reinigung, Kurve II nach 4stündiger, Kurve III nach insgesamt $15^1/_2$stündiger Elektrolyse bei einer Feldstärke von 30000 Volt/cm. In der Figur sind

* Nähere Beschreibung: F. Quittner, Wien. Ber. **136** [2a], 151, 1927.

** Vgl. F. Quittner und A. Smekal, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 162, 1929.

als Ordinaten die Briggschen Logarithmen der spezifischen Leitfähigkeit, als Abszissen die mittleren Feldstärken (angelegte Spannung durch Plattendicke) in Kilovolt pro Zentimeter aufgetragen.

Die nächste Kurve (Fig. 2) stammt von einer optisch hervorragenden Platte aus Staßfurter Steinsalz, deren Leitvermögen bis zu einer Feldstärke von 70000 Volt/cm untersucht wurde.

Bis zur höchsten Feldstärke von 200000 Volt/cm wurde bei einem Kristall aus Wieliczka gemessen (siehe Fig. 3), der sich ebenso wie der vorige durch geringe Leitfähigkeit auszeichnete.

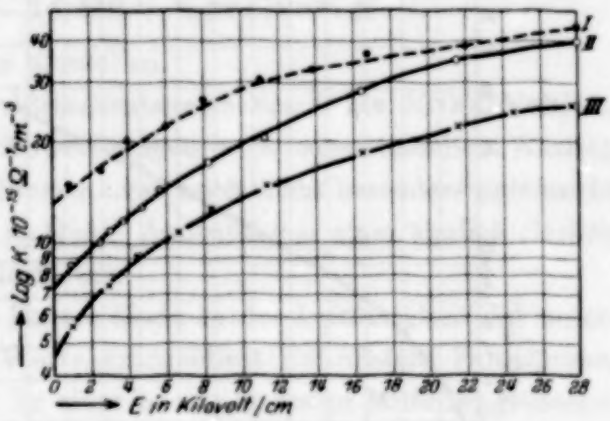


Fig. 1. Spezifische Leitfähigkeit k eines natürlichen Steinsalzkristalls aus Wieliczka als Funktion der Feldstärke, und zwar: I ohne Reinigung. II nach $4^1/_2$ stündiger, III nach $15^1/_2$ stündiger elektrolytischer Reinigung.

B. Aus der Schmelze gezüchtete Steinsalzkristalle. Die untersuchten Stücke stammten aus zwei verschiedenen Gruppen, von denen die einen nach der Kristallisation rasch, die anderen langsam (Verhältnis etwa 1 : 20) abgekühlt worden waren. Die spezifische Leitfähigkeit dieser

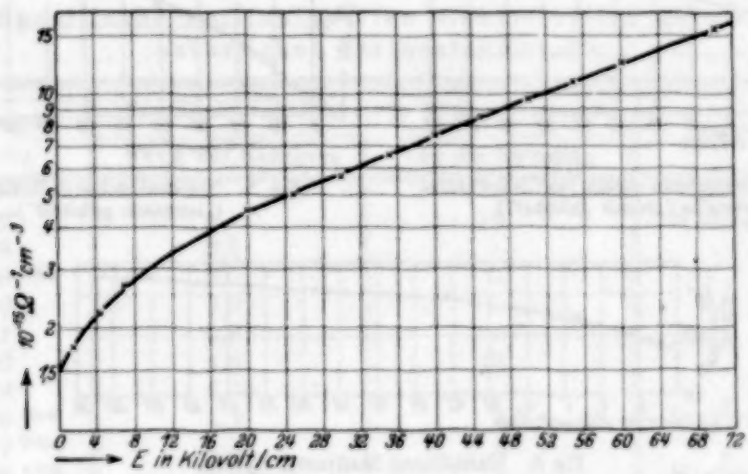


Fig. 2. Leitfähigkeit einer Staßfurter Steinsalzplatte.

Kristalle war (je nach dem Vergleichsobjekt) 10- bis 1000mal so groß als die der natürlichen (vgl. Tabelle 2). Auch hier zeigten alle Versuche den Anstieg der Leitfähigkeit mit der angelegten Spannung, doch war die Steigerung kleiner als bei den natürlich gewachsenen Kristallen.

Fig. 4 zeigt als Stichprobe die Charakteristik eines „rasch gekühlten", Fig. 5 die eines „langsam gekühlten" Kristalls.

C. Natürlicher Sylvin. Die untersuchten Sylvinkristalle waren optisch einwandfrei und hatten eine bedeutend größere Leitfähigkeit als

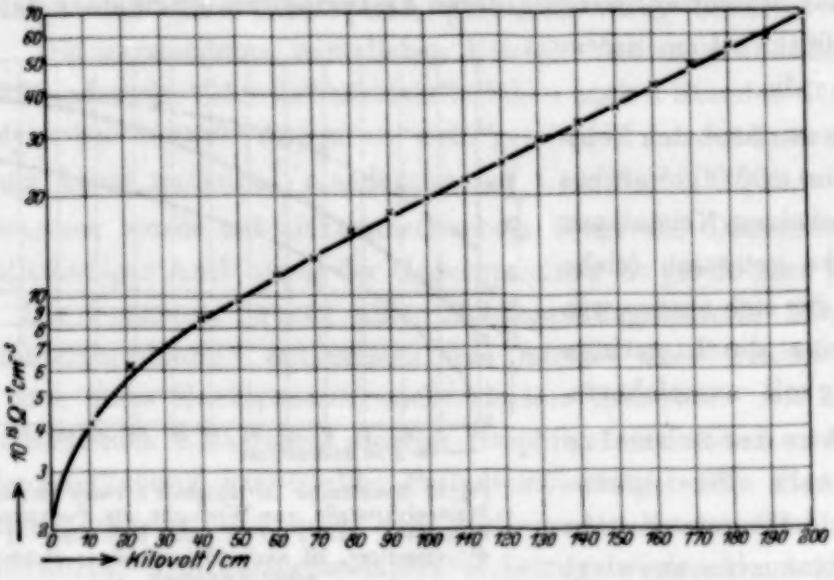


Fig. 3. Charakteristik eines Kristalls von Wieliczka.

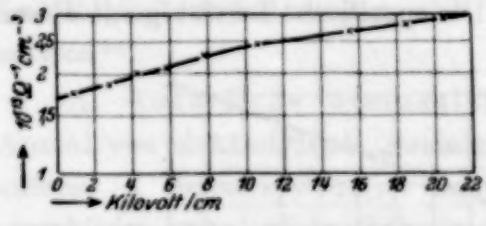


Fig. 4. Leitvermögen eines NaCl-Schmelzflußkristalls („rasch gekühlt").

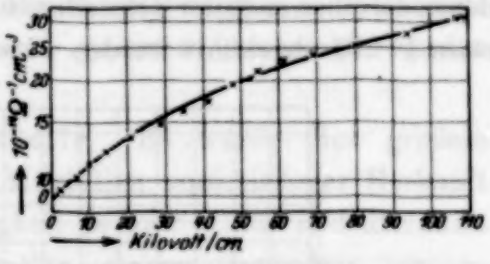


Fig. 5. Steinsalzschmelzflußkristall („langsam gekühlt").

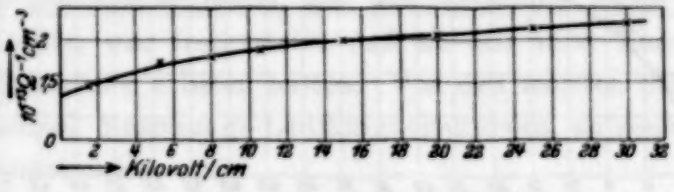


Fig. 6. Natürlicher Staßfurter Sylvin.

die analogen Steinsalzstücke (siehe Fig. 6 und Tabelle 3). Ihr Leitvermögen erwies sich schon nach recht kurzer Versuchsdauer als konstant, so daß die elektrolytische Reinigung nur kurze Zeit erforderte.

Aus den vorliegenden Versuchen ergibt sich, daß die Leitfähigkeit der untersuchten Kristalle bei der Versuchstemperatur von 90° C in den

tieferen Spannungsbereichen stärker ansteigt, daß aber bei hohen Feldern die Leitfähigkeit einfach exponentiell mit der Feldstärke E zunimmt, analog wie es bei Gläsern usw. früher schon gefunden wurde. So läßt sich z. B. die Leitfähigkeit k des Kristalls in Fig. 2 oberhalb 80 000 Volt/cm durch eine Poolesche Formel

$$\log_{10} k = -14{,}252 + 5{,}40 \cdot 10^{-6} \cdot E$$

innerhalb der Meßfehlergrenze darstellen.

Das Leitvermögen im Feldstärkenbereich von 0 bis 50 000 Volt/cm, in dem die systematischen Abweichungen vom exponentiellen Anstieg liegen, ist bisher bei Glas, Glimmer usw. noch nicht besonders untersucht worden; nur Whitman fand an Quarz Andeutungen einer ähnlich starken Abhängigkeit bei kleinen Feldstärken.

Eine Übersicht über die Unterschiede in der Leitfähigkeit der untersuchten Kristalle, sämtliche Werte extrapoliert auf niedere Feldstärken, zeigen die Tabellen 1 bis 3. In einer nach der ersten Mitteilung unserer Ergebnisse* erschienenen Arbeit über die Leitfähigkeit verschieden hergestellter Steinsalzproben findet Herr Gingold** dieselben bedeutenden Leitfähigkeitsunterschiede zwischen den natürlichen und den Schmelzflußkristallen; seine Messungen beschränken sich auf die üblichen geringen Feldstärken und sind, im Gegensatz zu den unserigen, bei Zimmertemperatur angestellt.

Tabelle 1.

A. Spezifische Leitfähigkeiten elektrolytisch gereinigter natürlicher Steinsalzkristalle.

Kristall Nr.	Spezifische Leitfähigkeit in $10^{-15}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-3}$		Fundort
	nach der Reinigung	vor der Reinigung	
7	5	13	Wieliczka
8	3,5	—	„
9 ***	2	—	„
10	7,8	—	„
11	2,8	—	„
12	4,9	16	„
14	6,45	—	„
16 ***	1,4	3,5	Staßfurt
17 ***	1,3	5	„
18 ***	0,57	3	Wieliczka
19 ***	4,3	16,4	Staßfurt
20	8,5	10	Wieliczka
21 ***	0,22	—	„
23 ***	1	7	Staßfurt

* A. Smekal und F. Quittner, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **9**, 37, 1928.
** J. Gingold, ZS. f. Phys. **50**, 633, 1928.
*** Diese Kristalle waren optisch besonders rein.

Tabelle 2.

B. Spezifische Leitfähigkeiten von Steinsalz-Schmelzflußkristallen.

Kristall Nr.	Spezifische Leitfähigkeit in $10^{-15}\,\Omega^{-1}\,.\,cm^{-3}$		Kühlung
	nach der Reinigung	vor der Reinigung	
I	167	—	rasch
II	130	190	langsam
III	90	96	„
IV	68	86	rasch
V	120	—	langsam
VI	165	200	„
VII	52	—	rasch

Tabelle 3.

C. Spezifische Leitfähigkeiten elektrolytisch gereinigter natürlicher Sylvinkristalle.

Kristall Nr.	Spezifische Leitfähigkeit in $10^{-15}\,\Omega^{-1}\,.\,cm^{-3}$		Fundort	
	nach der Reinigung	vor der Reinigung		
1	140	—	Staßfurt	
2	180	—	„	
3	27,5	69	„	aus demselben Stück
4	24,1	—	„	
5	27,7	70	„	
6	25,5	40	„	
7	24,8	—	„	

Außer im Leitvermögen zeigten die einzelnen Kristallindividuen auch in den übrigen Eigenschaften große Unterschiede. So war die Feldstärkenabhängigkeit („Steigung" der logarithmischen Kurven) bei den schlechter leitenden Kristallen größer, die Gegenspannung stabiler. Setzt man durch Abkühlung während des Stromdurchganges die Leitfähigkeit absichtlich herab, so erhält sich die auf diese Weise „eingefrorene" Gegenspannung tagelang latent und kann durch Erwärmen wieder zum Vorschein gebracht („aufgetaut") werden. Versuche, mit Hilfe dieser Methode die Gegenspannungen genauer zu untersuchen, sind in Vorbereitung. Schon jetzt kann gesagt werden, daß die Gegenspannung in den gereinigten Kristallen auch bei hohen Feldern im wesentlichen linear verteilt ist*: So wurde ein 2 mm dicker Steinsalz-Lösungskristall unter einer Spannung von 3000 Volt von 90° C auf Zimmertemperatur abgekühlt und hierauf unter

* Für kleine Feldstärken wurde dies schon durch direkte Sondenmessungen und durch die Untersuchung von Spaltstücken festgestellt: D. v. Seelen, ZS. f. Phys. **29**, 125, 1925, sowie auch J. Gingold, l. c.

Wasser so lange abgelöst, bis seine Dicke nur mehr 1 mm betrug. Wieder auf 90° erwärmt, floß im Kristall ein Strom entgegen einer angelegten Spannung von 500 Volt; es konnte also in den beiden abgelösten elektrodennahen Schichten nicht praktisch die ganze Gegenspannung konzentriert gewesen sein, wie es Joffé* an Quarz und Kalkspat beobachtet hat.

Die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft hat Herrn Professor A. Smekal die für diese Arbeit benötigten Mittel, sowie einen Teil der benutzten Apparate zur Verfügung gestellt und dem Verfasser ihre Ausführung möglich gemacht, wofür hier der ergebenste Dank ausgesprochen wird.

* A. Joffé, Ann. d. Phys. 72, 461, 1923.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Die Linienabsorption des Quecksilberdampfes für die Linie 2537 Å.

Von **H. Kopfermann** und **W. Tietze** in Berlin-Dahlem.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1929.)

Es wird die gesamte Absorption der Linie 2537 einer wohldefinierten Quecksilberresonanzschicht in einer ihr völlig gleichen nichtleuchtenden Quecksilberschicht photoelektrisch gemessen. Diese Linienabsorption wird mit Hilfe eines bekannten Ansatzes in Abhängigkeit von dem Produkt aus maximalem Absorptionskoeffizient mal Schichtlänge numerisch berechnet und durch Vergleich mit dem Experiment die Größe des f-Wertes der Linie 2537 bestimmt. Dieser Wert stellt einen Mittelwert aus dem f-Werte der fünf Hyperfeinstrukturkomponenten dar und ergibt sich zu fast genau dem fünften Teil des f-Wertes, den man aus der Messung der Absorption an der druckverbreiterten Linie bzw. der anomalen Dispersion in der Nachbarschaft dieser Linie erhält. Die aus dem Fünffachen des gefundenen f-Wertes berechnete natürliche Lebensdauer des $^3P_1$-Zustandes des Quecksilbers ist in guter Übereinstimmung mit der auf andere Weise gefundenen Lebensdauer dieses Zustandes.

1. Sowohl nach der klassischen Elektronentheorie wie nach der heutigen Quantentheorie wird die Absorption einer isolierten Spektrallinie, die dem Übergang eines Atomsystems aus dem Zustand k in den Zustand j entspricht, durch dieselbe „Oszillatorenstärke“ f_{kj} gemessen wie die von dieser Linie in ihrer Umgebung hervorgerufene Dispersion*. Die Größe f ist mit der Zahl der Dispersionselektronen $\mathfrak{N}$ der klassischen Dispersionstheorie und der Atomdichte N durch die Beziehung verknüpft:

$$f = \frac{\mathfrak{N}}{N}; \tag{1}$$

andererseits ist sie der Übergangswahrscheinlichkeit A_{kj} des betreffenden Quantensprungs proportional**:

$$f_{kj} = \frac{g_k}{g_j} \frac{m c^3}{8 \pi^2 e^2 \nu_{jk}^2} A_{kj} = \frac{g_k}{g_j} \frac{\tau}{3} A_{kj}, \tag{2}$$

---

* Man bezeichnet die Größe f auch als absolute Intensität der Linie, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß die wirklich gemessene Intensität einer Spektrallinie außerdem von der Anregung abhängt.

** R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921; siehe auch R. Ladenburg und F. Reiche, Naturwissensch. **11**, 584, 1923.

g_k und g_j bedeuten dabei die statistischen Gewichte der Zustände k und j, e und m Ladung und Masse des Elektrons, c ist die Lichtgeschwindigkeit, ν_{kj} die Frequenz des Übergangs und τ die Abklingungszeit eines klassischen Oszillators gleicher Frequenz. Ist nur ein Übergang von k nach j möglich, so stellt der reziproke Wert von A die mittlere natürliche Lebensdauer des Zustandes k dar, woraus die Bedeutung der experimentellen Bestimmung des f-Wertes für die Resonanzlinien verdünnter Gase hervorgeht.

In der vorliegenden Arbeit, die auf Veranlassung von Prof. R. Ladenburg unternommen wurde, handelt es sich um die Bestimmung des f-Wertes der Quecksilberresonanzlinie 2537 Å ($^1S_0 - {}^3P_1$) auf Grund von Absorptionsmessungen in reinem, äußerst verdünntem Quecksilberdampf unter exakt definierten Bedingungen.

2. Bei reinem Quecksilberdampf von Zimmertemperatur wird die Intensitätsverteilung der Absorptionslinie 2537 Å allein durch den Dopplereffekt der bewegten Atome gemäß der Rayleighschen Formel bedingt. Danach berechnet sich die Dopplerbreite* bei 20° C zu 0,0022 Å. Eine Untersuchung der wahren Intensitätsverteilung einer so schmalen Absorptionslinie ist auch mit den besten heutigen spektroskopischen Mitteln nicht möglich. Füchtbauer und seine Mitarbeiter** haben darum durch Zusatz von Fremdgas hohen Druckes die Linie so stark verbreitert, daß ihre aus einem kontinuierlichen Spektrum herausabsorbierte Intensitätsverteilung mit einem Spektralapparat großer Dispersion direkt gemessen werden konnte. Die Absorptionsbedingungen sind dann aber nicht dieselben wie bei verdünntem Dampf im Vakuum, und man hat, um die Werte für das ungestörte Atom zu finden, eine weitgehende Extrapolation auf den Fremdgasdruck Null zu machen.

Es wurde deshalb eine f-Wertbestimmung mit Hilfe der von R. Ladenburg und F. Reiche*** definierten „Linienabsorption" unternommen. Unter Linienabsorption verstehen diese Verfasser die gesamte Absorption, die das Licht einer Emissionslinie erleidet, das von einer der absorbierenden Schicht völlig gleichen leuchtenden Schicht herrührt. Für eine durch den Dopplereffekt bestimmte Intensitätsverteilung der unendlich

---

* Das ist die Linienbreite an der Stelle, an der die Intensität auf die Hälfte gesunken ist.

** Chr. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. (4) **71**, 204, 1923.

*** R. Ladenburg und F. Reiche, Ann. d. Phys. (4) **42**, 181, 1913.

dünnen Schicht der untersuchten Spektrallinie gilt dann für diese Linienabsorption A_L*:

$$A_L = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \left[1 - e^{-k_0 l e^{-\alpha^2 (\nu - \nu_0)^2}}\right]^2 d\nu}{\int_{-\infty}^{+\infty} \left[1 - e^{-k_0 l e^{-\alpha^2 (\nu - \nu_0)^2}}\right] d\nu}, \tag{3}$$

dabei ist k_0 = Absorptionsvermögen der unendlich dünnen Schicht in der Mitte der Linie, l = Länge der leuchtenden = Länge der absorbierenden Schicht, ν_0 = Frequenz der Linienmitte, ν = laufende Frequenz und $\alpha^2 = \frac{4c^2}{\pi \nu_0^2 \bar{q}^2}$; c ist die Lichtgeschwindigkeit und $\bar{q}$ die mittlere Geschwindigkeit der Hg-Atome. Die Auswertung der Integrale durch Potenzreihenentwicklung und gliedweise Integration gibt die Linienabsorption A_L als Funktion von $k_0 l$:

$$\left.\begin{aligned} A_L &= \frac{a_1 k_0 l - a_2 (k_0 l)^2 + \cdots + a_n (k_0 l)^n + \cdots}{1 - b_1 k_0 l + b_2 (k_0 l)^2 + \cdots + b_n (k_0 l)^n + \cdots} \\ \text{mit} \quad a_n &= \frac{2^{n+1} - 2}{(n+1)! \sqrt{n+1}} \\ \text{und} \quad b_n &= \frac{1}{(n+1)! \sqrt{n+1}}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Tabelle 1 zeigt die für das folgende notwendigen Zahlenwerte von A_L für vorgegebenes $k_0 l$**.

Tabelle 1.
Linienabsorption A_L als Funktion von $k_0 . l$.

$k_0 l$	A_L	$k_0 l$	A_L	$k_0 l$	A_L
0,1	0,0699	1,1	0,4906	2,1	0,6749
0,2	0,1291	1,2	0,5161	2,2	0,6848
0,3	0,1812	1,3	0,5382	2,3	0,6952
0,4	0,2323	1,4	0,5617	2,4	0,7058
0,5	0,2837	1,5	0,5828	2,5	0,7150
0,6	0,3266	1,6	0,6019	2,6	0,7239
0,7	0,3658	1,7	0,6191	2,7	0,7320
0,8	0,4009	1,8	0,6340	2,8	0,7381
0,9	0,4328	1,9	0,6493		
1,0	0,4651	2,0	0,6621		

* R. Ladenburg und F. Reiche, Ber. d. schles. Gesellschaft f. vaterländ. Kultur 24. Februar 1914; siehe auch C. R. **157**, 279, 1913; **158**, 1788, 1914.

** Malinowski hat kurz nach Ladenburg und Reiche eine ähnliche Rechnung ausgeführt, wobei er jedoch eine unendlich dünne Schicht als wirksame Lichtquelle angenommen hat (siehe Ziffer 3). Ann. d. Phys. **44**, 935, 1914.

Bestimmt man nun experimentell den Wert von A_L, so kann man aus Tabelle 1 den zugehörigen Wert von $k_0 l$ und damit den von k_0 ablesen. Schließlich ergibt sich aus k_0 der betreffende f-Wert nach der Beziehung*:

$$f = \frac{\bar{q}\, k_0}{2\, e^2/mc\, \lambda_0\, N}, \tag{5}$$

wobei N die Zahl der absorbierenden Atome ist.

Um der Definition der Linienabsorption zu genügen, wurde als Lichtquelle, deren Absorption untersucht werden sollte, eine Resonanzlampe benutzt, die von dem Licht einer wassergekühlten, mit Magnet versehenen Quecksilberlampe erregt wurde. Durch geeignet angebrachte Blenden konnte eine der absorbierenden möglichst gleich dicke leuchtende Schicht von gesättigtem Quecksilberdampf erzielt werden, deren Kondensat dieselbe Temperatur wie das der absorbierenden Schicht besaß. Die gesamte Intensität der dieser Resonanzschicht entstammenden Linie 2537 Å wurde lichtelektrisch gemessen, einmal direkt, einmal nachdem es die absorbierende Schicht durchsetzt hatte. Der Quotient beider Intensitäten ergibt die Durchlässigkeit. Multipliziert man diesen Wert mit der Durchlässigkeit der Verschlußplatten des Absorptionsgefäßes und zieht das Ergebnis von 1 ab, so erhält man das integrale Absorptionsvermögen der absorbierenden Schicht, die Linienabsorption der Linie 2537 Å.

Es ist dabei darauf zu achten, daß man dasjenige Resonanzlicht zur Messung benutzt, das senkrecht zur Primärstrahlung die Resonanzlampe verläßt. Denn nur dieses Licht hat in unendlich dünner Schicht eine reine, der Versuchstemperatur entsprechende Dopplerverteilung**, was in der Definition von A_L bei der Berechnung der Intensitätsverteilung der endlichen leuchtenden Schicht vorausgesetzt wurde.

3. Absorptionsmessungen der Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes sind früher von Malinowski*** und Orthmann****, und kürzlich von Schein† und Kunze †† ausgeführt worden. Obwohl diese Verfasser endliche Leuchtschichten benutzen, berechnen sie das ihren Versuchen entsprechende Absorptionsvermögen unter Voraussetzung einer unendlich dünnen emittierenden Dampfschicht als Lichtquelle; zum Teil beobachten sie auch nicht senkrecht zur Primärstrahlung. Nur P. Kunze

* R. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 775, 1914.
** Vgl. Rump, ZS. f. Phys. **29**, 196, 1924.
*** A. v. Malinowski, l. c.
**** W. Orthmann, Ann. d. Phys. (4) **78**, 601, 1925.
† M. Schein, ebenda **85**, 257, 1928.
†† P. Kunze, ebenda **85**, 1013, 1928.

hat unseres Erachtens alle auftretenden systematischen Fehler weitgehendst vermieden. Auch hat er sein Absorptionsvermögen nachträglich auf endliche Leuchtschichten korrigiert, eine Korrektur, die bei unserem Verfahren nicht angebracht zu werden braucht, da wir von vornherein mit endlichen Leuchtschichten rechnen. Kunzes Messung von k_0 weicht von allen Werten seiner Vorgänger stark ab, stimmt aber mit den unseren auf wenige Prozent überein*. Da auch seine Meßmethode im Prinzip mit der vorliegenden übereinstimmt, gehen wir nur auf die Punkte genauer ein, in denen sich diese Arbeit von der seinen unterscheidet und verweisen im übrigen auf Kunzes ausführliche Diskussion.

4. Die Versuchsanordnung ist die übliche und läßt sich aus Fig. 1 ersehen. Als Primärlampe benutzten wir eine senkrecht brennende Quarz-

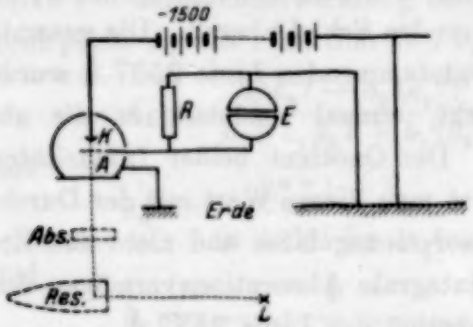


Fig. 1. Versuchsanordnung.
L = Hg-Lampe, Res = Resonanzgefäß, Abs = Absorptionsgefäß, K, A = Kathode und Anode der Photozelle, R = hochohmiger Widerstand, E = Binantelektrometer.

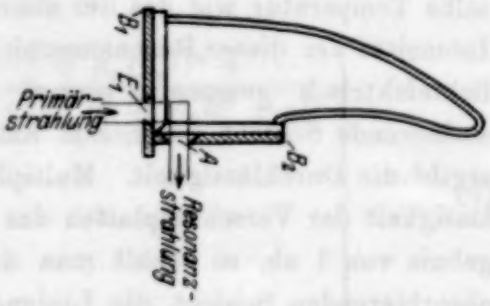


Fig. 2. Resonanzgefäß.

Quecksilberlampe nach St. v. Bogdandy und L. Wamoscher**, die, bei niedriger Klemmenspannung mit Selbstinduktion, Wasserkühlung und Magnetgebläse versehen, äußerst konstant brannte. Die Resonanzlampe war so konstruiert: Zwei plane kristalline Quarzplatten von 3 mm Dicke waren senkrecht zueinander auf eine Rayleighsche Resonanzlampe aus Glas als Eintrittsfenster E und Austrittsfenster A (siehe Fig. 2) aufgekittet. Die aneinanderstoßenden Kanten der Platten waren unter 45° abgeschliffen, auf den Schliffflächen berußt und so verkittet, daß das Primär-

* Diese Arbeit lag schon zum großen Teil vor, als die Untersuchung von Kunze erschien. Es schien uns aber von genügender Wichtigkeit, unsere Messungen fertig zu stellen, gerade weil Kunzes Resultate so sehr verschieden von denen seiner Vorgänger waren und weil die oben genannte Korrektur uns nicht ganz richtig scheint (siehe Ziffer 7). Sie ist allerdings, wie die vorliegende Arbeit zeigt, von untergeordneter Bedeutung.

** Die Lampe ist beschrieben in „Strahlentherapie" **31**, 303, 1929.

licht streifend zum Austrittsfenster einfallen, das Resonanzlicht streifend zum Eintrittsfenster abgenommen werden konnte. Dadurch gab es praktisch keine vorgelagerten absorbierenden Schichten. Zur genauen Begrenzung des Strahlenganges waren verschiebbare Blenden vor Eintritts- und Austrittsfenster angebracht. Es wurde im allgemeinen bei solchen Blendenstellungen beobachtet, daß weniger als 0,2 mm vorgelagerte Schichten vorhanden waren. Der gläserne Teil des Resonanzgefäßes war außen geschwärzt. Die leuchtende Schicht war ein Quader von 10 mm Höhe, 5,4 mm Breite und 5 mm Länge. Das Absorptionsgefäß, das mit Hilfe eines Schliffes in den Strahlengang geschoben werden konnte, bestand aus einem Eisenring, auf den zwei plane kristalline Quarzplatten aufgekittet waren. Die Reflexionsverluste an diesen Platten wurden zu $26{,}1\,\% \pm 0{,}1$ bestimmt und bei allen Messungen in Rechnung gesetzt. Die Länge der absorbierenden Schicht betrug ebenfalls 5,4 mm. Absorptions- und Resonanzgefäß besaßen seitliche Ansätze mit Quecksilbertropfen, die durch geeignete Bäder auf gleicher Temperatur gehalten werden konnten. Der durch die Strahlung der 2537 Å erzeugte Photostrom einer Photozelle nach Kreussler* mit Platinkathode und 10 bis 20 cm Wasserstoffüllung wurde über einen Widerstand von 10^{11} Ohm zur Erde geleitet und die Spannung an den Enden des Widerstandes mit einem Binantelektrometer gemessen. Die maximale Empfindlichkeit des Elektrometers betrug etwa 1600 Skalenteile pro Volt bei 1 m Skalenabstand und einer Hilfsspannung von $\pm$ 80 Volt an der Nadel.

5. Es wurde festgestellt, daß bei keiner benutzten Empfindlichkeit der photoelektrischen Anordnung mehr als $3\,‰$ Streulicht, bei den Messungen über 0° sogar weniger als $1\,‰$ vorhanden war.

Durch Aufnahmen mit einem Quarzspektrographen, der an die Stelle der Photozelle gebracht wurde, konnte gezeigt werden, daß die „Füchtbauer-Fluoreszenz" der von den ^3P-Niveaus ausgehenden Absorptionslinien auch bei 20° Versuchstemperatur im Vergleich zur Streustrahlung dieser Linien und erst recht zur Streustrahlung der 2537 so schwach war, daß auf einen Monochromator verzichtet werden konnte.

Ein Verschieben der Blende vor dem Austrittsfenster änderte die Messungen nicht, d. h. eine am Eintrittsfenster vorgelagerte absorbierende Schicht läßt bei unserer Anordnung, wie erwartet (vgl. Ziffer 2), die Form der Resonanzlinie ungeändert. Wurde dagegen die Eintrittsblende so gestellt, daß zwischen Leuchtschicht und Austrittsfenster eine ab-

* H. Kreussler, Ann. d. Phys. **6**, 412, 1901.

sorbierende Dampfschicht lag, so nahm das gemessene Absorptionsvermögen merklich ab, z. B. bei 0° Tropfentemperatur und 3 mm vorgelagerter Schicht um 2 bis 3 %.

6. Es wurden Messungen der Linienabsorption bei fünf verschiedenen Temperaturen ausgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Jeder dort angegebene Wert von A_L ist der Mittelwert aus einer Anzahl von Messungen, von denen jede wieder aus sechs bis zehn Einzel-

Tabelle 2.

Linienabsorption und f-Werte in Abhängigkeit vom Druck.

t^0 in C	$p_{\text{eff.}} \cdot 10^3$	$N \cdot 10^{-18}$	A_L	k_0	f
— 11	0,0703	2,34	$0{,}11_5$	$0{,}32_1$	$0{,}0055_9$
0	0,213	7,12	$0{,}29_1$	$0{,}95_5$	$0{,}0054_7$
+ 10	0,544	18,15	$0{,}53_9$	$2{,}3_8$	$0{,}0053_5$
+ 15	0,850	28,34	$0{,}66_1$	$3{,}6_8$	$0{,}0052_9$
+ 20	1,43	41,94	$0{,}74_1$	$5{,}2_1$	$0{,}0050_6$

messungen besteht. In der ersten Spalte sind die jeweiligen Temperaturen von Resonanz- bzw. Absorptionsgefäß angegeben, in der zweiten und dritten Spalte die dazu gehörigen Drucke bzw. Atomzahlen pro Kubikzentimeter im Absorptionsgefäß. Als Sättigungsdrucke sind die Werte aus Landolt-Börnstein II, S. 1335 verwendet. Der Sättigungsdruck bei — 11° ist nach der Dampfdruckformel von Smith und Menzies* berechnet. Aus diesen Werten, die dem Sättigungsdruck am Kondensat entsprechen, ist der effektive Druck im Absorptionsgefäß berechnet, der ja ein anderer ist, da unter den angegebenen Versuchsbedingungen die freie Weglänge der Quecksilberatome groß gegen die Gefäßdimensionen ist und das Absorptionsgefäß stets auf etwas höherer Temperatur gehalten wurde als das Kondensat. In der vierten Spalte stehen die gemessenen Werte der Linienabsorption, in der fünften die aus der Tabelle 1 ermittelten k_0-Werte und in der letzten Spalte schließlich der der Messung entsprechende f-Wert.

Die k_0-Werte stimmen gut mit denen von Kunze überein, liegen aber systematisch etwas höher als die seinen. (Wegen des Unterschieds siehe Ziffer 7.) Fig. 3, in der unsere k_0-Werte und die von P. Kunze als Funktion der Atomdichten im Absorptionsgefäß aufgetragen sind, veranschaulicht, wieweit die Meßwerte auf einer Geraden liegen. Bei genauer Betrachtung erkennt man eine schwache, aber stete Abweichung von der Proportionalität in dem Sinne, daß k_0 langsamer als dichte-

* Siehe Landolt-Börnstein II, S. 1334.

portional ansteigt. Dies tritt noch deutlicher hervor, wenn man für die einzelnen Temperaturen den f-Wert aus dem gefundenen k_0 berechnet (siehe Tabelle 2) oder graphisch als Funktion des Druckes aufträgt (siehe Fig. 4)*. Während man einen für die verschiedenen Temperaturen bzw. Drucke konstanten f-Wert erwarten sollte, zeigt sich, daß mit abnehmendem

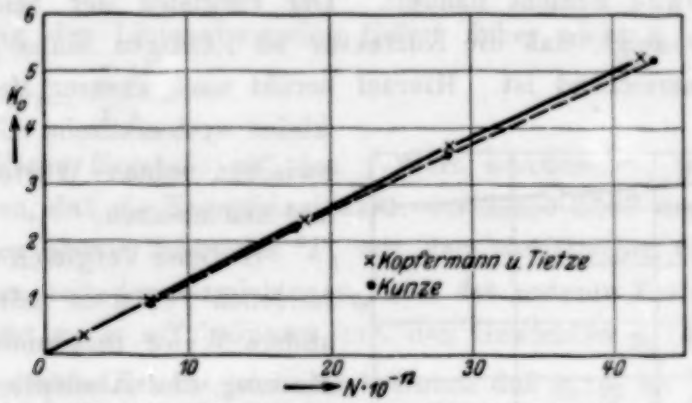


Fig. 3. k_0-Werte in Abhängigkeit von der Atomdichte im Absorptionsgefäß.

Druck der f-Wert systematisch, wenn auch schwach, ansteigt, worauf wir in Ziffer 8 näher eingehen werden. Extrapoliert man auf den Dampfdruck Null, so folgt für den endgültigen aus unseren Messungen gefundenen Wert:

$$\bar{f} = 0{,}00555 \pm 22.$$

7. Die in Tabelle 2 aufgeführten Linienabsorptionen sind die bei unseren Versuchen gefundenen unkorrigierten Werte (vgl. Ziffer 2 und 4). Die möglichen vorgelagerten Schichten im Resonanzgefäß, deren Einfluß in Ziffer 5 besprochen wurde, sind so klein, daß sie unser Resultat praktisch nicht beeinträchtigen. Absorption des Quecksilberdampfes im Zimmer war nicht zu beobachten, wie ausdrücklich durch Kontrollversuche festgestellt wurde. Der Bruchteil der sekundären Resonanz im Absorptionsgefäß, der bei der Messung in die Photozelle dringen und dadurch die Durchlässigkeit der Hg-Schicht zu groß erscheinen lassen könnte, betrug bei unserer Anordnung im Höchstfall $2\,‰$ und blieb deshalb unberücksichtigt. Aus diesen Gründen glauben wir, daß die obigen A_L-Werte frei von systematischen Fehlern sind.

Dasselbe gilt im wesentlichen auch von der Arbeit von Kunze. Jedoch hat er, wie einleitend bemerkt, nicht mit der Formel der Linienabsorption, sondern mit der Malinowskischen Formel gerechnet, bei

* Die Kreise in Fig. 4 geben die Meßgenauigkeit an.

der als emittierende Schicht eine unendlich dünne Schicht angenommen wird. Nachträglich korrigiert er dann seine Messungen, indem er die endliche, wenn auch geringe Dicke seiner Leuchtschicht als absorbierend mit Hilfe seiner experimentell gefundenen k_0-Werte in Rechnung setzt. Dabei ist aber unberücksichtigt gelassen, daß es sich in Wirklichkeit um eine leuchtende Schicht handelt. Der Vergleich der beiderseitigen Meßergebnisse zeigt, daß die Korrektur im richtigen Sinne geht, aber nicht ganz ausreichend ist. Hierauf beruht nach unserer Meinung der kleine systematische Unterschied zwischen seinen Werten von k_0 und den unseren.

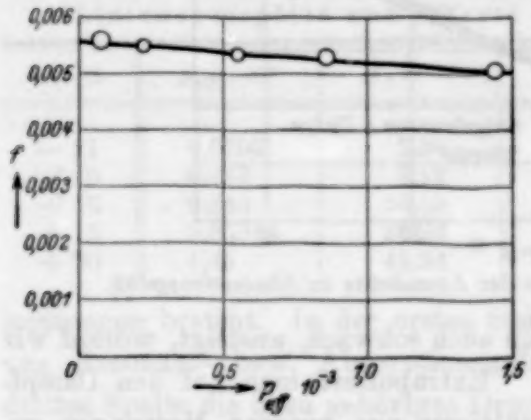


Fig. 4. f-Wert als Funktion des Druckes.

8. Beim Vergleich des so gefundenen f-Wertes mit den auf andere Weise bestimmten (durch Messung der Absorption an der druckverbreiterten Linie bzw. der anomalen Dispersion) muß die Komplexstruktur der Linie 2537 berücksichtigt werden. Nach Wood* besteht diese Linie aus fünf fast im gleichen Abstand von etwa 0,01 Å nebeneinanderliegenden Komponenten, von denen jede unter unseren Versuchsbedingungen eine Dopplerbreite von 0,002 Å besitzt. Wenn man eine solche Spektrallinie eine Quecksilberschicht durchsetzen läßt, deren Absorptionslinie genau die gleiche komplexe Intensitätsverteilung hat, so absorbiert unter diesen Bedingungen jede Einzellinie nur die ihr entsprechende Komponente, praktisch aber nichts von den Nachbarlinien. Man muß also zur genaueren Berechnung, analog wie es P. Kunze bei seinem Ansatz der integralen Absorption getan hat, in Formel (3) der Linienabsorption unter den Integralen über die fünf Komponenten summieren und erhält an Stelle von (4) eine andere Entwicklung, in der statt k_0^n der Quotient

$$\frac{\sum_1^5 k_\varrho^{n+1}}{\sum_1^5 k_\varrho}$$

steht, wobei k_ϱ den maximalen Absorptionskoeffizienten der ϱ. Hyperfeinstrukturkomponente bedeutet. Es ergibt sich dann, daß die gefundenen k-Werte Mittelwerte aus den k_ϱ-Werten sind, die nicht mehr genau mit der Dichte proportional gehen. Daher rührt wohl die ge-

* R. W. Wood, Phil. Mag. **50**, 761, 1925.

fundene schwache Abhängigkeit der f-Werte vom Druck. Im Grenzfall unendlich kleinen Druckes, wo man die Reihe (4) mit dem ersten Gliede abbrechen kann, findet man in Übereinstimmung mit Kunze

$$\lim_{p \to 0} A_L = a_1 l \frac{\Sigma k_\varrho^2}{\Sigma k_\varrho} = a_1 l \bar{k}. \tag{4a}$$

Die Messung der Linienabsorption liefert daher nicht k_0, sondern den Mittelwert $\bar{k} = \frac{\Sigma k_\varrho^2}{\Sigma k_\varrho}$.

Um dieses Ergebnis auf den f-Wert umzudeuten, muß man berücksichtigen, daß die Hyperfeinstruktur der Linie 2537 durch eine Aufspaltung des oberen Zustandes $^3P_1$ mit dem statistischen Gewicht g_k in r-Teilniveaus mit den Gewichten g_{k_r} und des unteren Zustands $^1S_0$ mit dem Gewicht g_j in s-Teilniveaus mit den Gewichten g_{j_s} erzeugt wird. Über diese Größen ist bis jetzt nur bekannt, daß $g_k : g_j = \sum_r g_{k_r} : \sum_s g_{j_s} = 3:1$ ist; außerdem ist anzunehmen, daß $r > s$ ist*. Bezeichnet man die f-Werte der Teilübergänge mit f_{rs}, so kann man das obige Resultat mit Hilfe von Gleichung (5) dahin aussprechen**, daß obige Messungen durch Ertrapolation auf den Dampfdruck Null nicht den f-Wert der Gesamtlinie ergeben, sondern einen Mittelwert aus den f-Werten der einzelnen Komponenten

$$\bar{f} = \frac{1}{g_j} \frac{\sum_{rs} g_{j_s}^2 f_{rs}^2}{\sum_{rs} g_{j_s} f_{rs}}. \tag{6}$$

Im Gegensatz zur Linienabsorption liefern Absorptionsmessungen an der druckverbreiterten Linie ebenso wie die Messungen der anomalen Dispersion in der Nachbarschaft dieser Linie eine Summation der Effekte der einzelnen Komponenten***. Füchtbauer und seine Mit-

* Da nämlich im allgemeinen die Multiplizität des Grundzustandes kleiner ist als die der angeregten Zustände.

** Angenommen wird dabei, daß die Teilniveaus entsprechend ihren statistischen Gewichten besetzt sind.

*** Beide Methoden bestimmen nämlich die Größe $\sum_{rs} f_{rs} N_{j_s}$, summiert über alle Übergänge, wobei N_{j_s} die Atomdichte in dem unteren Teilniveau ist, von dem die betreffende Komponente absorbiert wird. Setzt man $\sum f_{rs} N_{j_s} = f N_j$, wobei $N_j = \sum N_{j_s}$ die Summe der Atomdichten in den unteren Teilniveaus bedeutet, so ist dadurch die Größe f für die Gesamtlinie definiert, und es gilt $g_j \cdot f = \sum_{rs} f_{rs} g_{j_s}$.

arbeiter* fanden nach der ersteren Methode durch Extrapolation auf den Fremdgasdruck Null einen f-Wert

$$f = 0{,}025.$$

Ladenburg und Wolfsohn** haben aus Messungen der anomalen Dispersion in dem Dampfdruckintervall 0,02 bis 32 mm den nahezu gleichen Wert 0,0255 gefunden. Multipliziert man den von uns gefundenen $\bar{f}$-Wert mit 5, der Zahl der Komponenten, so folgt

$$f = 5\bar{f} = 0{,}028.$$

Aus der nahen Übereinstimmung des so berechneten Wertes mit dem obigen f-Wert*** folgt, daß die Produkte $g_{j_s} f_{rs}$ für alle Feinstrukturkomponenten einander gleich sein müssen innerhalb der Genauigkeit, mit der die oben genannten Zahlenwerte als übereinstimmend zu bezeichnen sind****. Führt man diese Gleichheit in (6) ein, so folgt:

$$\bar{f} \sim \frac{g_j}{g_j} f_{rs}.$$

Falls der $^1S_0$-Zustand einfach ist, mißt man also mit Hilfe der Linienabsorption an 2537 direkt den (dann für alle Komponenten gleichen) f-Wert der einzelnen Hyperfeinstrukturkomponenten. Besteht $^1S_0$ jedoch aus mehreren Teilniveaus, so ist wegen $g_{j_s} < g_j$ der Wert der f_{rs} größer als der gemessene Mittelwert $\bar{f}$.

Schließlich kann man aus dem von uns gefundenen $\bar{f}$-Wert auf Grund von Gleichung (2) die Übergangswahrscheinlichkeit des Quantensprungs $^1S_0 - {}^3P_1$ berechnen. Jedem f_{rs}-Wert entspricht nach Gleichung (2) ein A_{rs}-Wert. Und es gilt analog, wie für die Produkte $g_{j_s} f_{rs}$, daß die A_{rs}-Werte der einzelnen Hyperfeinstrukturlinien jeweils multipliziert mit dem Gewicht des zugehörigen oberen Teilniveaus annähernd einander gleich sein müssen, was mit der Aussage gleichbedeutend ist, daß die einzelnen Komponenten annähernd gleiche Intensität besitzen. Dies

---

* Ch. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker, l. c. Der oben angegebene f-Wert ist aus den Messungen der Verfasser mit Hilfe der Dampfdrucke von Smith und Menzies berechnet, während die Verfasser selbst die Knudsenschen Drucke benutzten.

** Erscheint demnächst in der ZS. f. Phys., siehe auch Die Naturwissensch. 17, 297, 1929.

*** P. Kunze hat ein entsprechendes Resultat für den k-Wert angegeben.

**** Durch Gleichsetzen von $5\bar{f}$ mit dem f-Wert der Gesamtlinie, bekommt man die Beziehung $5 \sum g_{j_s}^2 f_{rs}^2 \sim \left(\sum g_{j_s} f_{rs}\right)^2$. Für positive reelle Werte von $g_{k_r} \cdot f_{rs}$ hat diese Gleichung nur dann eine Lösung, wenn alle $g_{j_s} f_{rs}$ einander gleich sind.

stimmt recht gut mit den Messungen von Fräulein Schrammen* überein, die für das Intensitätsverhältnis der fünf Komponenten das Zahlenverhältnis 5 : 6,5 : 6,6 : 6,9 : 5 angibt.

Wenn man die Linie 2537 als Ganzes betrachtet, wenn man also mit einem Spektralapparat beobachtet, der die Hyperfeinstruktur nicht auflöst — was doch für die meisten Versuche gilt —, kann man von einer Gesamtübergangswahrscheinlichkeit A reden. Unter diesen Bedingungen ist nämlich die Intensität der Gesamtlinie gleich der Summe der Intensitäten der einzelnen Komponenten, da diese praktisch dieselbe Frequenz haben. Wenn die oberen Teilniveaus entsprechend ihren statistischen Gewichten besetzt sind, bestimmt daher $A = \frac{\sum_{rs} g_{k_r} A_{rs}}{g_k}$ die Intensität der Gesamtlinie. Aus Gleichung (2) folgt dann:

$$A = \frac{g_j}{g_k}\frac{3}{\tau} f = \frac{3}{\tau}\frac{\sum g_{j_s} f_{rs}}{g_k} \sim \frac{3}{\tau}\frac{5\bar{f}}{g_k} = 0{,}96 \cdot 10^7.$$

Berechnet man hieraus nach der üblichen Vorschrift, daß die natürliche Lebensdauer** einer Resonanzlinie gleich dem reziproken Wert ihrer Übergangswahrscheinlichkeit ist, $T = \frac{1}{A}$, so erhält man

$$T = 1{,}04 \cdot 10^{-7}\,\text{sec}$$

in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Wert $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ sec, den W. Wien*** aus dem Abklingungsleuchten von Hg-Kanalstrahlen und W. Hanle**** aus der Magnetorotation der Resonanzfluoreszenz der Linie 2537 bestimmt haben.

Diese Übereinstimmung erscheint zunächst etwas überraschend; denn jedes Teilniveau des $^3P_1$-Zustandes klingt für sich gemäß seiner Gesamtzerfallswahrscheinlichkeit $A_r = \sum_s A_{rs}$ ab, und man erhält als Abklin-

---

* A. Schrammen, Ann. d. Phys. (4) **83**, 1161, 1927.

** Das ist die Zeit, in der die Atomdichte im angeregten Zustand auf den e-ten Teil gesunken ist.

*** W. Wien, Ann. d. Phys. (4) **73**, 483, 1924. In diesem Falle spielt, worauf R. Ladenburg kürzlich hinwies (Die Naturwissensch. **17**, 297, 1929), das Nachfüllen des oberen Niveaus der Linie 2537 (des $^3P_1$-Zustandes) aus höheren Niveaus keine Rolle, da die Leuchtdauer dieser Linie besonders groß ist und die höheren Niveaus auf dem ersten Teile der Bahn bereits abgeklungen sind. In vielen anderen Fällen des Abklingleuchtens liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt, so daß die gemessenen Werte durch längere Lebensdauer höherer Niveaus entstellt sind, z. B. bei Natrium (vgl. R. Ladenburg und R. Minkowski, Ann. d. Phys. **87**, 395, 1928).

**** W. Hanle, ZS. f. Phys. **30**, 93, 1924.

gungsformel für die Gesamtatomdichte im oberen Zustand eine Summe von e-Potenzen:

$$N_k = \sum_r N_{k_r} = \frac{N_k^0}{g_k} \sum_r g_{k_r} e^{-A_r t},$$

wenn N_k^0 die Gesamtatomdichte des $^3P_1$-Zustandes zur Zeit $t = 0$, dem Beginn des Abklingens, ist; dagegen läßt das obige Resultat eine Abklingung folgender Art erwarten: $N_k = N_k^0 e^{-At}$. Es liegt also nahe, anzunehmen, daß die Gesamtzerfallswahrscheinlichkeiten der verschiedenen oberen Niveaus annähernd einander gleich und gleich der Gesamtübergangswahrscheinlichkeit A sind. Es lassen sich mehrere Termschemata angeben, die mit allen experimentellen Befunden in Einklang sind. Beim augenblicklichen Stand unserer Kenntnis der Quecksilberfeinstrukturniveaus und ihrer Gewichte ist es jedoch nicht möglich zu entscheiden, welches von ihnen der Wirklichkeit entspricht.

Zum Schluß sei Herrn Prof. R. Ladenburg herzlich gedankt für die Anregung zu dieser Arbeit und für das rege Interesse, das er ihr stets entgegengebracht hat; ferner der Helmholtzgesellschaft für die zur Anschaffung eines Teils der benutzten Apparate gewährten Mittel.

Über die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten und Lösungen.

Von **J. A. Prins** in Groningen.

Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1929.)

Die Theorie der Beugung wird zusammengefaßt und auf konkrete Fälle angewendet. In einigen Fällen genügt die Annahme, daß die Anordnung der Moleküle eine Frage rein geometrischer Wahrscheinlichkeit ist; in anderen Fällen scheint es unvermeidlich, die Art der intermolekularen Kräfte in Betracht zu ziehen. Namentlich wird starke Streuung unterhalb des Hauptmaximums mit einer Tendenz zur Assoziation in Zusammenhang gebracht. — Weiter werden Lösungen betrachtet und speziell bei Ionenlösungen dem Einfluß der Coulombschen Kräfte auf das Beugungsbild nachgeforscht. Auch hier fällt der Vergleich mit dem Experiment (siehe weiter unten) wenigstens qualitativ befriedigend aus. — Es wird eine Apparatur beschrieben, welche die Beugung von Röntgenstrahlen in freien Flüssigkeitsoberflächen photographisch aufzunehmen gestattet, und hierzu auch bei schweren Flüssigkeiten nur kurze Expositionszeiten erfordert. — Es werden neue Ergebnisse mitgeteilt, die zur Prüfung der Theorie dienen. Ihre Art ist aus dem folgenden Inhalt ersichtlich. — I. Theoretischer Teil. § 1. Einleitung. § 2. Allgemeiner Ansatz. § 3. Einatomige Moleküle. § 4. Intermolekulare Kräfte. § 5. Mehratomige Moleküle. § 6. Lösungen. § 7. Ionenlösungen. II. Experimenteller Teil. § 8. Apparatur. § 9. Allgemeine Bemerkungen. § 10. „Kugelförmige" Moleküle. § 11. „Hantelförmige" Moleküle. § 12. Langgestreckte Moleküle. § 13. Organische Lösungen. § 14. Ionenlösungen.

I. Theoretischer Teil.

§ 1. Einleitung. Als Debye und Scherrer zum ersten Male auch bei Flüssigkeiten (Benzol) ein Röntgenbeugungsbild fanden*, meinten sie anfänglich, daß die Erklärung gänzlich in der inneren Struktur der Moleküle zu suchen sei; diese seien gewissermaßen zu betrachten wie die Kristallite beim Pulververfahren. Diese Auffassung trifft sicher zu für ein nicht sehr dichtes Gas, wie neuerdings auch experimentell gezeigt worden ist**. Dagegen hat sich herausgestellt, daß bei gewöhnlichen Flüssigkeiten ein anderer Faktor die Hauptrolle spielt, nämlich die gegenseitige Anordnung der Moleküle.

Diese Auffassung wurde namentlich durch eine systematische Untersuchung von Keesom und de Smedt*** begründet. Sie zeigten, daß bei nicht zu kompliziertem Bau der Moleküle das Beugungsbild immer ein

---

* P. Debye und P. Scherrer, Gött. Nachr. 1916, S. 22.

** C. S. Barrett, Phys. Rev. **32**, 22, 1928. P. Debye, L. Bewilogua und F. Ehrhardt, Phys. ZS. **30**, 84, 1929.

*** W. H. Keesom und J. de Smedt, Proc. Amsterdam **25**, 118, 1922; **26**, 112, 1923.

Hauptmaximum hat bei einem Winkel φ, der mit der mittleren Distanz a benachbarter Moleküle und mit der Wellenlänge λ ziemlich genau zusammenhängt nach der sogenannten Keesomschen Beziehung:

$$\lambda = 2\,(0{,}814\,a)\,\sin\tfrac{1}{2}\varphi. \qquad (1)$$

Hierbei wird die Größe a berechnet unter der Annahme, daß die Moleküle in der Flüssigkeit wie in einer „dichten Kugelpackung" angeordnet sind. Dies ergibt, wenn M das Molekulargewicht und D die Dichte der Flüssigkeit darstellt:

$$a = 1{,}33\,\sqrt[5]{M/D}\,\text{Å}. \qquad (2)$$

Die obige Auffassung fand nun ihre Stütze in den folgenden zwei Ergebnissen: erstens traf die Formel (1) für alle untersuchten Substanzen mit einigermaßen kugelförmigen Molekülen zu, zweitens gab das einatomige Argon ebensogut ein deutliches Beugungsbild wie mehratomige Substanzen. Beide Ergebnisse sind später noch erweitert worden, das letztere durch Beobachtung von ausgesprochenen Beugungsbildern bei Quecksilber* und geschmolzenen Metallen**, das erste namentlich durch Untersuchung einer großen Zahl organischer Flüssigkeiten***. Allerdings ergibt sich der Zahlenfaktor in (1) nicht immer genau gleich 0,814, was auch kaum zu erwarten war.

Während Keesoms Gedankengang sich also als richtig herausgestellt hat, muß seine Ableitung der zahlenmäßigen Formel (1) nur als eine vorläufige Annäherung betrachtet werden****. Er berücksichtigt nämlich nur das Zusammenwirken von jeweils zwei Molekülen. Die strenge Behandlung des Problems erfordert jedoch, daß das Zusammenwirken von mehr als zwei Molekülen in Rechnung gezogen wird.

Dies geschah von etwas verschiedenen Gesichtspunkten aus in zwei theoretischen Arbeiten, die eine von Raman und Ramanathan†, die andere von Debye††. Diese letztere Arbeit beabsichtigt an erster Stelle abzuschätzen, in welchem Maße sich bei zunehmender Kompression eines Gases der Einfluß der Anordnung dem der inneren Struktur überlagert. Dann wird berücksichtigt, daß der Abstand zweier Moleküle nicht

---

* J. A. Prins, Physica **6**, 315, 1926.

** W. H. Keesom, Proc. Amsterdam **30**, 341, 1927.

*** J. R. Katz, ZS. f. Phys. **45**, 97, 1927. C. M. Sogani, Ind. Journ. Phys. Calcutta **1**, 357, 1927.

**** Ebenso hat die Formel (2) nur angenäherten Charakter.

† C. V. Raman und K. R. Ramanathan, Proc. Ind. Assoc. for Cultiv. Science **8** (2), 127, 1923.

†† P. Debye, Journ. Math. and Phys. Massachusetts **4**, 133, 1925 und Phys. ZS. **28**, 135, 1927.

unter einen gewissen Wert, den „Durchmesser" des Moleküls, sinken kann. Alle Abstände oberhalb dieses Wertes werden als gleich wahrscheinlich angesetzt, was für den beabsichtigten Zweck genügen dürfte, für gewöhnliche Flüssigkeiten jedoch nur eine Annäherung darstellen kann. Die erstgenannte Arbeit geht andererseits davon aus, daß durch den endlichen „Durchmesser" der Moleküle eine Art Periodizität in der Verteilung des Streuvermögens innerhalb der Flüssigkeit verursacht wird. Es bedeutet jedoch auch hier wieder eine Annäherung, wenn weiter für die „Gitterkonstante" dieser Struktur ein bestimmter Wert genommen wird, der nur infolge der Temperaturbewegung* über einen gewissen Bereich „verschmiert" wird. Dadurch wird diese Methode, ebenso wie die von Debye, den individuellen Unterschieden der Anordnung bei verschiedenen Flüssigkeiten nicht genügend gerecht.

Diese Schwierigkeit wird in einer Arbeit von Zernike und Prins** dadurch umgangen, daß man sich die Anordnung der Moleküle von vornherein durch eine Verteilungsfunktion ausgedrückt denkt. Dieser Ansatz erlaubt, für das ganze Beugungsbild eine genaue Formel aufzustellen.

Bisher wurde immer stillschweigend vorausgesetzt, daß die Form der Moleküle nicht weit von einer Kugel abweicht. Das experimentelle Material*** hat aber gezeigt, daß diese Annäherung in vielen Fällen nicht genügt. Sind nun z. B. die Moleküle sehr langgestreckt, so versagt zwar die obige Auffassung nicht prinzipiell, sie verliert jedoch ihre Einfachheit, weil man dann neben dem Abstand der Moleküle auch deren Orientation, oder auch noch die augenblickliche Gestalt ins Auge fassen muß. Für den Inbegriff dieser Größen ist neuerdings von einigen Forschern****, anläßlich einiger schöner Ergebnisse bei Molekülen mit langer CH_2-Kette, der Name Cybotaxis vorgeschlagen. Der Gebrauch dieses Wortes dürfte Geschmacksache sein. Weiter verbinden jedoch die Autoren mit diesem Begriff noch eine andere Auffassung, nämlich daß die

---

* Durch eine nähere Betrachtung dieses Einflusses gelang es andererseits diesen Autoren, erstmalig zu zeigen, daß bei abnehmendem Beugungswinkel die Intensität sich einem verhältnismäßig niedrigen Grenzwerte nähert, der durch die Kompressibilität der Flüssigkeit bestimmt wird.

** F. Zernike und J. A. Prins, ZS. f. Phys. **41**, 184, 1927, im folgenden zitiert als loc. cit.

*** G. W. Stewart u. a. Phys. Rev. **31** und **32**, 1928; J. R. Katz und J. Selman, ZS. f. Phys. **46**, 392, 1928; C. M. Sogani, Ind. Journ. Phys. Calcutta **2**, 97, 1927.

**** G. W. Stewart u. a. Phys. Rev. **31** und **32**, 1928.

gemeinte Anordnung der Moleküle in der Flüssigkeit der Anordnung in dem entsprechenden festen Zustande gewissermaßen ähnlich sei, wenn auch natürlich in unvollkommener Weise. Eine ähnliche Auffassung ist für den Fall weniger langestreckter Moleküle schon öfters vorgeschlagen worden*. In beiden Fällen scheint man tatsächlich in dieser Weise einen richtigen** Einblick in die „Struktur der Flüssigkeit" und den Zusammenhang mit dem Beugungsbilde zu gewinnen. Dagegen dürfte es schwierig sein, die Auffassung mathematisch genau zu formulieren***, es sei denn, daß man auf eine der soeben erwähnten Methoden zurückgreift.

Im folgenden wird die mathematische Ausdrucksweise von Zernike und Prins benutzt. Es wird im theoretischen Teil dieser Arbeit versucht, diese weiter auszubilden und auf konkrete Fälle anzuwenden.

Der experimentelle Teil der Arbeit unterscheidet sich von den üblichen durch die Auswahl des Materials. Wenn man nämlich versucht, die üblichen Beugungsbilder theoretisch auszuwerten, wird dies meistens in störender Weise durch den Umstand erschwert, daß zwei Faktoren: die innere Struktur und die Anordnung der Moleküle, durcheinander laufen. Durch Anwendung einiger einfacher Prinzipien habe ich versucht, mich davon frei zu machen. Das erste besteht darin, daß man das Beugungsbild unterhalb des Hauptmaximums genauer untersucht. Denn hier kommt (siehe § 5) der Einfluß der inneren Struktur in Wegfall. Das ist also genau das umgekehrte von der von Debye in Angriff genommenen Untersuchung von Gasen. Übrigens habe ich auch dieses Problem zu fördern versucht in der etwas abgeänderten Form von Lösungen schwerer Substanzen in leichten Lösungsmitteln. Dies fällt unter das zweite Prinzip, das darin besteht, daß man die „Struktur der Flüssigkeit" durch Einführung von schweren Atomen vereinfacht. Das Streuvermögen verschiedener Atome ist nämlich bei nicht zu großen Beugungswinkeln und bei Benutzung von Kupferstrahlung ganz roh dem Quadrate der Kernladung proportional und also z. B. bei Jod etwa vierzigmal größer als bei Sauerstoff. Wenn also eine Substanz derartig schwere Atome neben leichten enthält, fällt der Einfluß der letzteren auf das Beugungsbild

* C. W. Hewlett, Phys. Pev. **20**, 688, 1922; W. H. Keesom und J. de Smedt, Proc. Amsterdam **26**, 112, 1923; J. A. Prins, Physica **6**, 315, 1926.

** Man hüte sich jedoch vor der Vorstellung, daß in der Flüssigkeit getrennte kristallartige Aggregate anwesend seien. Wenn man sich die (überall gleichartige) Anordnung klar machen will, möge man eine Menge (nicht genau kugelförmige) Samenkörner auf eine Unterlage ausschütten.

*** G. W. Stewart, Phys. Rev. **32**, 558, 1928.

praktisch fort und dieses wird nur durch die Anordnung der schweren Atome allein bestimmt, was eine bedeutende Vereinfachung geben kann.

§ 2. Allgemeiner Ansatz. Um theoretisch etwas über das Beugungsbild aussagen zu können, müssen wir uns eine Modellvorstellung machen sowohl von der Flüssigkeit wie vom Streuprozeß*. Wir denken uns beide in klassischem Sinne: Die Flüssigkeit besteht aus Molekülen, in jedem Molekül ist die Elektrizität (mittlere Elektronendichte) kontinuierlich verteilt; diese Elektrizität wird durch die einfallende ebene Röntgenwelle in Mitschwingung versetzt; die hierdurch von allen Volumelementen ausgesandten Partialwellen müssen mit Beachtung der Phasen addiert werden, um die Intensität der gebeugten Strahlung an irgend einer Stelle des Films berechnen zu können**.

Die Berücksichtigung der Phasenbeziehungen erfordert eine Betrachtung:

1. der Elektrizitätverteilung im Molekül,
2. der Anordnung der Moleküle in Hinsicht aufeinander.

§ 3. Einatomige Moleküle. Wir wollen mit der Betrachtung von einatomigen Molekülen anfangen, weil sich hier der erste Faktor sehr einfach gestaltet: Bekanntlich ist die Elektrizitätsverteilung im Atom in hohem Grade zentralsymmetrisch. Auch könnten wir den absoluten Wert der Elektronendichte als Funktion des Abstandes vom Kerne ziemlich genau angeben***. Es läßt sich dann hieraus in einfacher Weise berechnen, wie die Amplitude A der von einem einzelnen Molekül gebeugten Strahlung vom Beugungswinkel φ abhängt. Der Verlauf dieser Funktion ist uns übrigens auch oft experimentell bekannt aus dem (meistens als „F-Kurve“ bezeichneten) Intensitätsverlauf bei Kristallreflexionen. Der allgemeine Verlauf ist für leichte Atome so, daß der Wert von einem Maximum bei $\varphi = 0$ mit wachsendem φ allmählich abnimmt. Bei schweren Atomen erfolgt diese Abnahme etwas langsamer als bei leichten.

Wenn wir jetzt anstatt eines Moleküls N Moleküle haben, deren Anordnung so viel Spielraum hat, daß sie ohne feste gegenseitige Phasenbeziehungen streuen, so wird die Intensität J im Beugungsbilde einfach gefunden, indem man die Energien ($\frac{1}{2} A^2$) der einzelne Moleküle addiert:

$$J(\varphi) = \tfrac{1}{2} N A^2 (\varphi). \qquad (3)$$

Dieser Fall wird z. B. in einem Gase realisiert sein.

---

* I. Waller und D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. **124**, 119, 1929.

** Die inkohärente Strahlung wird also nicht berücksichtigt, was eine experimentell beobachtbare Vernachlässigung bedeutet.

*** Siehe z. B. D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89, 1928.

In einer gewöhnlichen Flüssigkeit ist jedoch die Berücksichtigung der Phasenbeziehungen zwischen den Streuwellen benachbarter Moleküle wesentlich. Um sie mathematisch zu fassen, werden wir mit Zernike und Prins (l. c.) die gegenseitige Anordnung der Molekülzentra ausgedrückt denken durch eine Verteilungsfunktion $g(r)$, derart, daß $4\pi r^2 g(r) dr$ die mittlere Zahl der Zentra bedeutet, welche sich in einem Abstand zwischen r und $r+dr$ von einem bestimmten (übrigens willkürlichen) Zentrum befinden. Führen wir anstatt des Beugungswinkels φ die Variabele: $s = 4\pi \sin \frac{1}{2}\varphi/\lambda$ ein, so ergibt die Berechnung jetzt:

$$J(s) = \tfrac{1}{2} NA^2 + \tfrac{1}{2} NA^2 \int_0^\infty dr\, 4\pi r^2 g(r) \frac{\sin(sr)}{sr}. \qquad (4)$$

Von den zwei Summanden im rechten Glied gibt der erste die Streuung von N unabhängigen Molekülen; der zweite rührt von deren gegenseitiger Interferenz her und kann sehr wohl negativ sein.

Man wird nun versuchen die Funktion $g(r)$ aus molekular-theoretischen Erwägungen zu bestimmen, um dann mittels der Formel (4) das Beugungsbild zu berechnen. Den einfachsten Fall haben wir bei folgenden Voraussetzungen: 1. Die Moleküle sind kugelförmig. 2. Sie üben keine Kräfte aufeinander aus. 3. Sie haben einen bestimmten Spielraum, dessen Wert (l) ziemlich klein sei, so daß der Kugeldurchmesser in erster Näherung mit der mittleren Entfernung (a) benachbarter Moleküle identifiziert werden darf. Dann ist die Bestimmung von g ein rein mathematisches Problem, dessen Lösung im analogen eindimensionalen Falle durch Formel (3) l. c. gebildet wird. Da im wirklichen dreidimensionalen Fall die Lösung jedoch viel schwieriger wird, habe ich versucht, mich dennoch einigermaßen zu orientieren, indem ich von der absolut dichten Kugelpackung ausgegangen bin. Es gibt derer bekanntlich zwei (hexagonale und kubische) und die (uneigentlichen) g-Funktionen sind in beiden Fällen leicht anzugeben. Für große r-Werte näheren sich beide zu $\sqrt{2}$, wenn $a = 1$ gesetzt wird. Die g-Funktion der Fig. 1 ist nun gebildet* durch

* Das Maß von Willkür bei der Konstruktion einer g-Funktion wird stark eingeschränkt durch die Bedingung, daß $J(s)$ immer positiv sein soll. Eine andere Bedingung hat Prof. Zernike hergeleitet aus der Forderung, daß die Dichteschwankungen in jedem endlichen Volumen positiv sein sollen. Dies ergibt:

$$\int_0^a dr\, 4\pi r^2 [-g_0(r)] \left[1 - \frac{3}{2}\frac{r}{a} + \frac{1}{2}\frac{r^3}{a^3}\right] \leqslant 1$$

für alle a-Werte. Inwieweit beide Bedingungen äquivalent sind, habe ich nicht näher untersucht.

Mittelung und Glätten dieser beiden Funktionen, wobei auch noch Rücksicht auf den Verlauf im eindimensionalen Falle genommen ist.

Zu dieser g-Funktion läßt sich nun nach (4) elementar das Beugungsbild berechnen. Für $A =$ konstant bekommt man die Kurve B der Fig. 1; hierbei ist auch der Polarisationsfaktor $(1 + \cos^2 \varphi)/2$ in Rechnung gesetzt ($as = 20$ entspricht etwa $\varphi = 90^0$).

Für den Beugungswinkel des ersten Maximums gilt, wie man aus der Figur abliest, die Beziehung

$$\lambda = 2\,(0{,}80\,a)\sin\tfrac{1}{2}\varphi. \qquad (5)$$

Wir finden also ungefähr die „Keesomsche Beziehung" (§ 1) wieder, die in dieser Weise etwas genauer abgeleitet sein dürfte als mit Hilfe der Ehrenfestschen Formel*. Die zwei Nebenmaxima liegen nicht genau bei dem zweifachen und dreifachen s-Wert. Zum näheren Vergleich mit der Erfahrung ist als Kurve C die experimentelle Kurve für Quecksilber (siehe § 10) eingetragen. Diese beruht nur auf einer rohen Schätzung der Intensitäten. Der hauptsächliche Unterschied zwischen B und C besteht darin, daß im theoretischen Bilde das erste Maximum zu wenig scharf und stark ist. Bei Berücksichtigung der F-Kurve für das Hg-Atom würden die Intensitätsverhältnisse viel besser übereinstimmen. Dagegen dürfte der Mangel an Schärfe in der mangelhaften g-Funktion begründet sein. Wir werden im folgenden annehmen, daß in Wirklichkeit das Beugungsbild in diesem und ähnlichen Fällen mehr der Kurve C als B ähnlich sieht. Das bringt auch mit sich, daß in der Formel (5) statt 0,80 etwa 0,85 gesetzt wird**.

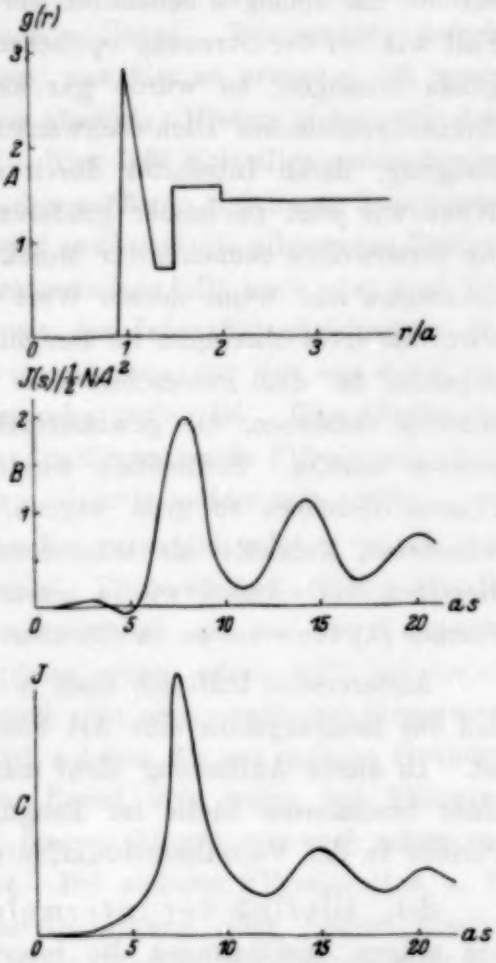


Fig. 1. Verteilungsfunktion und Beugungsbild bei einer fast dichtgepackten Flüssigkeit.
A Verteilungsfunktion bei fast dichter Kugelpackung. *B* Beugungsbild; theoretisch.
C Beugungsbild von Quecksilber; experimentell.

* W. H. Keesom und J. de Smedt, Proc. Amsterdam **25**, 118, 1922.

** In Wirklichkeit kann man natürlich nicht mit einem Wert für alle Flüssigkeiten genau auskommen. Es hat den Anschein, als ob die individuellen Unterschiede

Es sei noch bemerkt, daß auch ohne Rechnung der allgemeine Verlauf der Kurve C (oder B) verständlich ist: Bei kleinen Beugungswinkeln ist die Phasendifferenz zwischen den Streuwellen benachbarter Moleküle gering und es darf deshalb ein beträchtliches Flüssigkeitsvolumen, das mehrere Moleküle enthält, als homogen behandelt werden. Wir haben hier dann denselben Fall wie bei der Streuung optischer Wellenlängen: wäre die Flüssigkeit genau homogen, so würde gar keine Beugung auftreten; infolge der thermodynamischen Dichteschwankungen ergibt sich jedoch eine geringe Beugung, deren Intensität durch die Kompressibilität bestimmt wird. Wenn wir jetzt zu immer größeren Beugungswinkeln schreiten, werden die Streuwellen benachbarter Moleküle immer größeren Gangunterschied bekommen und wenn dessen Wert im Mittel eine Wellenlänge beträgt, wird das erste Maximum im Beugungsbild erreicht sein. Ebenso werden ungefähr bei dem zweifachen usw. Wert des Gangunterschiedes weitere Maxima entstehen, die gewissermaßen als höhere Ordnungen aufgefaßt werden können. Schließlich werden bei noch größeren Winkeln die Phasendifferenzen so groß werden, daß man die Streuwellen der verschiedenen Moleküle als inkohärent ansehen kann. Wir haben dann dieselben Verhältnisse wie in einem Gase und es geht dementsprechend Formel (4) für $r = \infty$ in (3) über.

Andererseits läßt sich auch in mehr mathematischer Sprache sagen, daß das Beugungsbild eine Art Fourieranalyse* der Verteilungsfunktion ist. In dieser Auffassung sieht man unmittelbar, daß die Intensität an einer bestimmten Stelle im Beugungsbilde ungefähr einer bestimmten Periode in der Verteilungsfunktion („Gitterkonstante") entspricht.

§ 4. Einfluß der intermolekularen Kräfte. Wir haben bei den obigen Ausführungen die intermolekularen Kräfte nur so weit in Rechnung gesetzt, als sie einer bestimmten Flüssigkeitsmasse ein be-

---

des Zahlenfaktors mit den Unterschieden in der Kristallstruktur der bezüglichen festen Körper parallel gehen.

* Will man es so einrichten, daß der Zusammenhang zwischen Beugungsbild und Verteilungsfunktion genau durch die übliche Fourieranalyse hergestellt wird, so muß man eine andere Verteilungsfunktion $F(x)$ einführen, die mit der im Text benutzten $g(r)$ zusammenhängt nach der Formel

$$F(x) = \int_x^\infty dr\, 2\pi r\, g(r).$$

In dieser Weise kann man Anschluß bekommen an die Darstellung von Raman und Ramanathan („structural spectrum"). Die Funktion g ist jedoch molekulartheoretischen Betrachtungen leichter zugänglich.

stimmtes Volumen vorschreiben. Bei geringem Spielraum dürfte dies berechtigt sein, weil in diesem Falle schon rein geometrisch den Anordnungsmöglichkeiten so enge Schranken gesetzt sind, daß die spezielle Art des intermolekularen Feldes sich nur in geringen Abänderungen äußern kann. Bei größerem Spielraum (d. h. bei mehr kompressibelen Flüssigkeiten) wird der Fall ganz anders liegen. Wir werden jedoch auch in diesem Falle erst einmal fragen, was hier zu erwarten ist, wenn man von den intermolekularen Kräften absieht. Hierzu ziehen wir den analogen eindimensionalen Fall heran. Hier läßt sich alles genau durchrechnen und es zeigt sich, daß durch den größeren Spielraum hauptsächlich das Beugungsbild etwas flacher wird, während die allgemeine Gestalt sich im übrigen nicht viel ändert. Insbesondere fällt auch jetzt noch bei Winkeln unterhalb des Hauptmaximums die Intensität gleichmäßig ab, um ziemlich schnell einen Grenzwert anzustreben, der sich aus der Kompressibilität berechnen läßt und immer sehr gering ist. Wir übertragen nun dieses Ergebnis auch auf unsere dreidimensionale Flüssigkeit, weil kein Grund vorliegt, wodurch es hier qualitativ anders sein sollte.

Das in dieser Weise gewonnene Beugungsbild stimmt jedoch nur teilweise mit den Beobachtungen überein. Zwar stimmt nämlich im allgemeinen die Lage des Hauptmaximums ziemlich gut mit der Keesomschen Beziehung, unterhalb des Hauptmaximums jedoch fällt bei vielen Flüssigkeiten die Intensität nicht schnell zum oben erwähnten Grenzwert ab. Bei vielen Flüssigkeiten, namentlich solchen, die aus anderen Gründen als „assozierend“ bezeichnet werden, findet sich sogar bei kleineren Winkeln noch ein zweites Maximum („innerer Ring“), wie auch schon von Krishnamurti* bemerkt worden ist. Bei anderen Flüssigkeiten, z. B. bei Wasser, kommt es zwar nicht zur Ausbildung eines inneren Ringes, jedoch sieht es dann oft aus wie in Fig. 2 *C* schematisch dargestellt ist. Auch hier findet sich unterhalb des Hauptmaximums beträchtliche Schwärzung, die nach der obigen Theorie nicht zu erwarten ist.

Bevor wir nun diesen Effekt zu deuten versuchen, ist es vielleicht nützlich, zu bemerken, daß die Erklärung ganz sicher in der Anordnung, nicht in der inneren Struktur, der Moleküle zu suchen ist, auch dann, wenn es sich um mehratomige Moleküle handelt. Es folgt nämlich allgemein aus den Auseinandersetzungen des folgenden Paragraphen, daß das Beugungsbild unterhalb des Hauptmaximums bei nicht allzu komplizierten Molekülen so gut wie nichts mit der inneren Struktur zu tun

* P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. Calcutta **2**, 492, 1928.

hat. Dies ist übrigens auch ohne weiteres einzusehen: Beim Hauptmaximum ist der Gangunterschied der Streuwellen benachbarter Moleküle im Mittel gleich einer Wellenlänge. Verschiedene Streuwellen aus dem Innern eines Moleküls werden also einen kleineren gegenseitigen Gangunterschied haben. A fortiori wird dies natürlich unterhalb des Hauptmaximums gelten. Vernachlässigen wir nun diesen Gangunterschied ganz, so bedeutet dies, daß der Einfluß der inneren Struktur in Wegfall kommt.

Zweitens ist im Auge zu behalten, daß die Anordnung doch nicht sehr verschieden von der im vorhergehenden betrachteten sein kann. Denn sonst würde die Lage des Hauptmaximums unbegreiflich sein. Wie muß man nun eine kleine Änderung in der Anordnung treffen, um die Schwärzung unterhalb des Hauptmaximums zu bekommen? Mir ist dies am wahrscheinlichsten in der folgenden Weise: Für kleine r-Werte machen wir die g-Funktion etwas größer, für größere r-Werte etwas kleiner, während natürlich für sehr große r-Werte die Änderung der g-Funktion verschwindet (Fig. 2 *A*). Man rechnet leicht nach, daß eine derartige Abänderung der g-Funktion tatsächlich die erwünschte Schwärzung bei kleinen Winkeln liefert (Fig. 2 *B*), während sonst sich im Beugungsbild nicht viel ändert. Man kann nun die obige Abänderung der g-Funktion wie folgt deuten: In der unmittelbaren Nähe eines Moleküls ist die mittlere Dichte größer als rein geometrisch zu erwarten wäre, auf etwas größeren Entfernungen (2 bis 6 mittlere intermolekulare Abstände) ist die Dichte kleiner, auf noch größerer Entfernung stellt sich allmählich die mittlere Dichte ein. Man kann also gewissermaßen von „Schwarmbildung im Kleinen" oder „Tendenz zur Assoziation" sprechen; diese ist wohl auf die Art der intermolekularen Kräfte zurückzuführen.

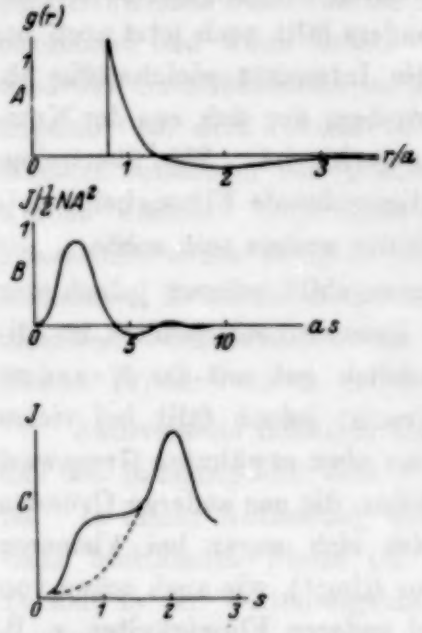


Fig. 2. Verteilungsfunktion und Beugungsbild bei einer „assoziierenden" Flüssigkeit.
A Zusätzliche Verteilungsfunktion.
B Zusätzliches Beugungsbild. *C* Beugungsbild von Wasser; experimentell. Der Teil oberhalb der gestrichelten Linie wird als „zusätzliches Beugungsbild" infolge der „Assoziation" aufgefaßt.

Man muß jedoch nicht aus dem Auge verlieren, daß in besonderen Fällen die Schwärzung unterhalb des Hauptmaximums wohl einen anderen Grund haben kann. So ist es bei den Fettsäuren usw. (§ 12) wahr-

scheinlicher, daß die Schwärzung bei kleinen Winkeln von der Längenabmessung des Moleküls (besser Doppelmoleküls) herrührt.

§ 5. **Mehratomige Moleküle.** Es ist nicht schwierig, die vorhergehenden Betrachtungen und speziell die Formel (4) auf diesen Fall zu erweitern. Vorläufig beschränken wir uns auf starre Moleküle mit Symmetriezentrum. Das Streuungsvermögen A darf dann in diesem Zentrum lokalisiert gedacht werden. Es wird im allgemeinen noch abhängig sein vom Beugungswinkel φ und von der Orientation des Moleküls im Raume. Mittelung über die letztere sei durch einen horizontalen Strich angedeutet. Dann wird, mit geringer Abänderung der Formel (4), die Intensität J als Funktion von s dargestellt durch:

$$J(s) = \tfrac{1}{2} N \overline{A^2} + \tfrac{1}{2} N \overline{A}^2 \int_0^\infty dr\, 4\pi r^2 g(r) \frac{\sin(sr)}{sr}. \qquad (6)$$

Die Verteilungsfunktion $g(r)$ bezieht sich auf die Molekülzentren.

Die Größen $\overline{A^2}$ und $\overline{A}^2$ können berechnet werden, wenn ein Molekülmodell vorliegt. Besteht z. B. das Molekül aus zwei Atomen mit Streuvermögen A und Abstand b, so ergibt eine einfache Rechnung

$$\overline{A^2} = 2A^2\left[1 + \frac{\sin(bs)}{bs}\right],$$

$$\overline{A}^2 = 4A^2\left[\frac{\sin(\frac{1}{2}bs)}{\frac{1}{2}bs}\right]^2.$$

Wenn vier derartige Atome in den Eckpunkten eines Tetraeders angeordnet sind, findet man:

$$\overline{A^2} = 4A^2\left[1 + 3\frac{\sin(bs)}{bs}\right],$$

$$\overline{A}^2 = 16A^2\left[\frac{\sin(cs)}{cs}\right]^2.$$

Hierin ist b die Kantenlänge des Tetraeders, c der Radius der umschriebenen Kugel ($c = \frac{1}{4} b\sqrt{6}$).

Zum Vergleich mit der Erfahrung deuten wir das letzte Modell als CCl_4 und setzen dabei $b = 2{,}8$ Å, also $c = 1{,}7$ Å. Dann ergeben sich für $\overline{A^2}$ und $\overline{A}^2$ die Kurven A bzw. B der Fig. 3. Für die G-Funktion*

* Mit G sei das Integral in Formel (6) bezeichnet. Also (l. c. S. 193):

$$G(s) = \int_0^\infty dr\, 4\pi r^2 g_0(r) \frac{\sin(sr)}{sr}.$$

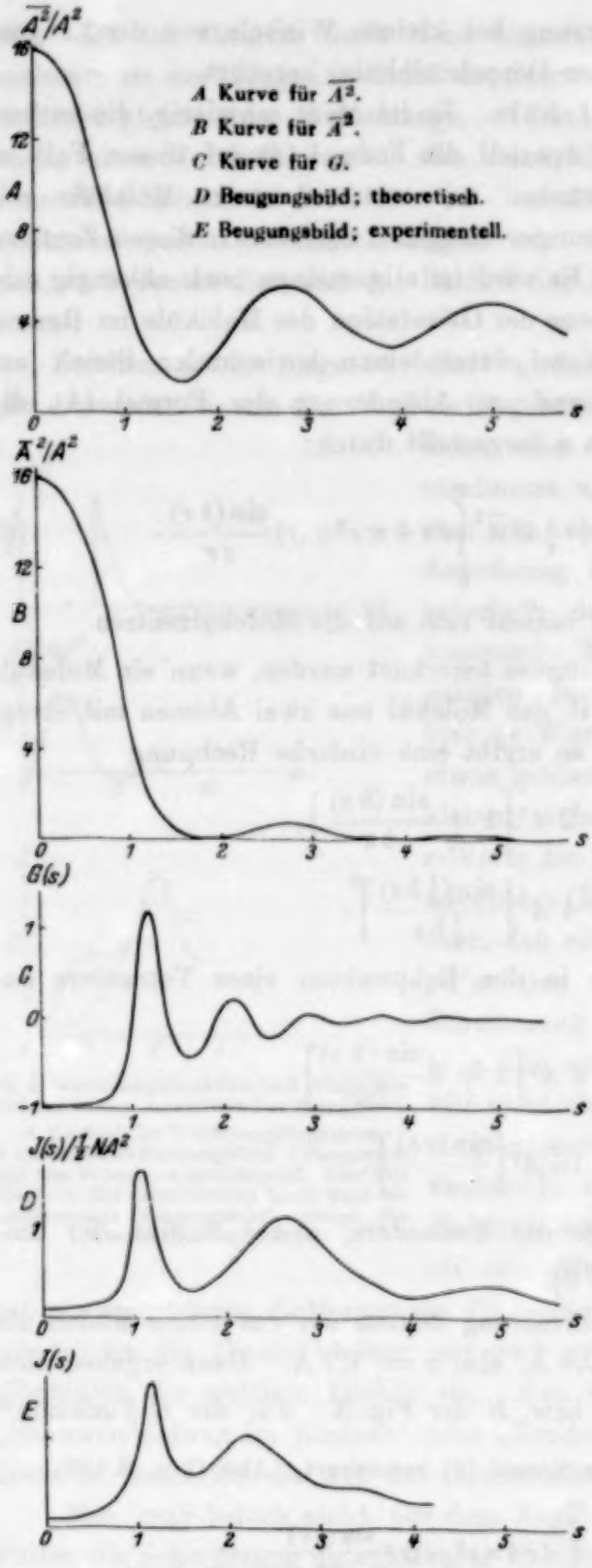


Fig. 3. Das Beugungsbild von CCl_4 und die Entstehung nach der Theorie.

nehmen wir, entsprechend den Auseinandersetzungen in § 3, die Kurve *C* der Fig. 3 an ($a = 6{,}0$ Å gesetzt). Hierin steckt natürlich ein ziemliches Maß von Willkür. Wenn wir dann weiter noch den Polarisationsfaktor und die „*F*-Kurve" für das Cl-Atom* in Rechnung setzen, ergibt sich als theoretisches Beugungsbild von CCl_4 die Kurve *D* der Fig. 3. Zum Vergleich mit der Erfahrung ist die experimentelle Kurve *E* eingetragen**. Diese beruht wiederum nur auf rohen Schätzungen (siehe § 10).

* R. W. James und G. W. Brindley, Proc. Roy. Soc. **121**, 166, 1928.

** Bei der gezeichneten Kurve *E* sind noch nicht alle Messungen (§ 10) berücksichtigt. Diese ergeben auch noch ein schwaches viertes Maximum. Den vier Maxima entsprechen folgende Beugungswinkel ($\lambda = 1{,}54$) und *s*-Werte:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 16^1/_2{}^0, \\ \varphi_2 &= 31^0, \\ \varphi_3 &= 45^0, \\ \varphi_4 &= 66^0, \\ s_1 &= 1{,}16, \\ s_2 &= 2{,}19, \\ s_3 &= 3{,}12, \\ s_4 &= 4{,}45. \end{aligned}$$

Das vierte experimentelle Maximum entspricht wohl dem dritten theoretischen. Es fragt sich aber, weshalb sich an der Stelle des zweiten theoretischen Maximums experimentell zwei

Die Übereinstimmung ist genügend. Damit soll nicht gesagt sein, daß unsere Modellvorstellung auch in Besonderkeiten genau richtig sei. Wahrscheinlich sind die intramolekularen Abmessungen (b und c) zu klein angesetzt; auch würde eine etwas andere (z. B. flachere) G-Funktion möglich sein. Qualitativ jedoch scheint mir die hier gegebene Ableitung zutreffend, und jedenfalls können wir, wie aus einer näheren Betrachtung der Entstehungsweise einleuchtet, behaupten: In diesem Fall von CCl_4 rührt das erste Maximum hauptsächlich von der Anordnung, die folgenden von der inneren Struktur der Moleküle her*.

Auch bei anderen Substanzen wird der Sachverhalt ähnlich sein. Meistens werden dabei jedoch die streuenden Zentren nicht so dicht am Rande des Moleküls liegen wie bei CCl_4. Dann wird die Kurve für $\overline{A}^2$ weniger schnell abfallen und deshalb das erste Maximum besser ausgeprägt werden** und genauer der Keesomschen Beziehung gehorchen. Zusammenfassend mit den Ergebnissen der §§ 3 und 4 können wir sagen:

1. Bei einatomigen Molekülen rührt das ganze Beugungsbild von der Anordnung der Moleküle her***.

2. Bei mehratomigen Molekülen, deren Streuvermögen hauptsächlich in der Nähe des Zentrums konzentriert ist, wird dasselbe gelten für das Hauptmaximum und unterhalb desselben; oberhalb des Hauptmaximums wird jedoch die innere Struktur mitsprechen und meistens überwiegen.

3. Bei mehratomigen Molekülen, deren Streuvermögen mehr am Rande des Moleküls konzentriert ist, wird das Beugungsbild schon an der Stelle, wo das Hauptmaximum zu erwarten ist, von der inneren Struktur stark beeinflußt werden können.

(das zweite und dritte) finden. Mir ist es am wahrscheinlichsten, daß die mittlere Gestalt der Moleküle in der Flüssigkeit doch ein wenig von der eines regulären Tetraeders abweicht.

* P. Debye, L. Bewilogua und F. Ehrhardt, Phys. ZS. **30**, 84, 1929; P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. Calcutta **3**, 507, 1929.

** Umgekehrt dürfen wir vielleicht aus dieser Betrachtung schließen, daß z. B. bei Benzol, wo das Hauptmaximum stark ausgeprägt ist, die sechs C-Atome ziemlich dicht aneinandersitzen: obwohl die Größe a hier 5,9 Å ist, müssen die C-Atome in einer Kugel von weniger als 3 Å Durchmesser enthalten sein, um ein so starkes Maximum ergeben zu können.

*** Natürlich verursacht in diesem Falle wie in den folgenden die innere Struktur der Atome noch einen ziemlich gleichmäßigen Intensitätsabfall mit wachsendem Beugungswinkel.

4. Diese Schlüsse werden nur hinfällig, wenn die Moleküle stark anisotrop sind und obendrein bei benachbarten Molekülen die Richtungen der Anisotropieachsen korreliert sind.

Auch ist unsere Darstellung weniger geeignet, wenn die Moleküle auch nicht angenähert als starr zu betrachten sind. In diesem Falle kann man versuchen, sich wenigstens zu orientieren mittels einer etwas abgeänderten Betrachtungsweise, die darin besteht, daß man anstatt der Verteilung der Moleküle die der (schweren) Atome ins Auge faßt.

Als Beispiel dieser Methode wollen wir „hantelförmige" Moleküle betrachten, d. h. Moleküle, die an beiden Enden ein schweres Atom tragen, wie z. B. CS_2. Man könnte auch versuchen*, diesen Fall nach der Formel (6) zu behandeln; dann würde man zwei Maxima erwarten, das erste infolge des mittleren Abstandes der Moleküle, das zweite infolge der interatomaren Entfernung in einem Molekül. Es ist mir jedoch nicht gelungen, in dieser Weise befriedigenden Anschluß an die experimentellen Ergebnisse zu bekommen. Vielleicht hat das als Ursache, daß die Bindung zwischen den Atomen nicht als starr behandelt werden darf. In diesem Falle wäre zu erwarten, daß die soeben formulierte andere Betrachtungsweise besser geeignet ist. Wir wollen diese nun in der extremen Form anwenden, daß die Bindung zwischen den schweren Atomen gänzlich vernachlässigt wird. Wir können dann diese Atome betrachten wie die Moleküle in § 3 und 4, und sie werden bei unseren Annahmen auch ein Beugungsbild ergeben von derselben Art wie die in § 3 und 4 behandelten. Wenn man dabei die Lage des Maximums berechnen will, ist zu berücksichtigen, daß in der Keesomschen Beziehung infolge der Verdoppelung der „Molekülzahl" der Faktor 0,85 zu ersetzen ist durch $0{,}85/\sqrt[3]{2} = 0{,}68$. Tatsächlich ergeben nun die mir bekannten „Hantelmoleküle" ein Hauptmaximum an einer Stelle, wofür d/a in der Nähe von 0,68 liegt, wie aus der Tabelle 1 hervorgeht.

Tabelle 1.

Substanz	$d = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{1}{2}\varphi}$	$a = 1{,}33 \sqrt[3]{\frac{M}{D}}$	$\frac{d}{a}$
CS_2	3,1	5,2	0,60
CH_2J_2	4,2	5,8	0,72
$(CH_2)_2Br_2$	4,3	5,9	0,73
$(CH_2)_3Br_2$	4,3	6,2	0,69

* P. Debye, Journ. Math. and Phys. Massachusetts **4**, 133, 1925 und Phys. ZS. **28**, 135, 1927.

Bei einigen dieser Substanzen siehe (§ 11) findet sich jedoch unterhalb des Hauptmaximums noch Schwärzung.

§ 6. Lösungen. Es würde nicht schwierig sein, die vorhergehenden Formeln für den allgemeinen Fall von Gemischen oder Lösungen durch Einführung mehrerer Verteilungsfunktionen zu erweitern. Wir wollen hier jedoch nur einen besonders einfachen Fall behandeln, der genügen dürfte, um einen Einblick in die zu erwartenden Erscheinungen zu gewinnen. Erstens nehmen wir an, daß die Streuung des Lösungsmittels neben der der gelösten Substanz gänzlich zu vernachlässigen ist. Zweitens denken wir uns im übrigen die Moleküle der beiden Stoffe genau gleich beschaffen. Ganz roh werden vielleicht diese Annahmen erfüllt sein bei einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff in Methylalkohol. Es sei hierbei z. B. die molekulare Zusammensetzung des Gemisches $1\,CCl_4 : 3\,CH_3OH$. Dann können wir das Beugungsbild unmittelbar herleiten aus dem im vorigen Paragraphen für reines CCl_4 aufgestellten Modell. Denn unsere Annahmen kommen darauf hinaus, daß in diesem Modell bei $^3/_4$ der Moleküle das Streuvermögen gleich Null gesetzt wird. Wenn wir nun wieder dieselbe Zahl streuender Moleküle ins Auge fassen wie vorher, sehen wir, daß die Wahrscheinlichkeit an irgend einer Stelle eins zu finden, durch 4 dividiert ist. Dies hat nun als einzige Folge, daß die g-Funktion und also auch die G-Funktion durch 4 zu dividieren sind. In solcher Weise ist die Kurve B der Fig. 4 gewonnen. Die beiden anderen Kurven (A und C) beziehen sich auf die Zusammensetzungen $1:1$ und $1:\infty$. Wie man sieht, nähert sich begreiflicherweise bei wachsender Verdünnung das Beugungsbild dem „Gasbilde“: $J = \frac{1}{2} N \overline{A^2}$. Ähnliches würde natürlich gelten, wenn wir anstatt der Lösung einen Dampf entsprechender Dichte betrachteten*. Doch ist zu bemerken, daß auch bei den obigen Annahmen die Fälle nicht genau identisch sind.

Zur Prüfung dieser Verhältnisse können die in § 13 beschriebenen Untersuchungen dienen. Hierauf stützen sich die in Fig. 5 dargestellten Kurven, die allerdings jetzt auf recht rohen Schätzungen beruhen. Die Kurve A für $1\,CCl_4 : 1\,CH_3OH$ zeigt wenigstens qualitativ einige Übereinstimmung mit der entsprechenden theoretischen Kurve. Der Unterschied läßt sich zum Teil aus der Tatsache verstehen, daß das Streuvermögen eines CH_3OH-Moleküls gegen das eines CCl_4-Moleküls nicht ganz zu vernachlässigen ist, sondern etwa ein Viertel davon beträgt.

* P. Debye, Journ. Math. and Phys. Massachusetts **4**, 133, 1925 und Phys. ZS. **28**, 135, 1927.

Bei der Kurve *B* für das Verhältnis 1:2 kommt neben dieser Ursache für die Diskrepanz noch als zweite in Betracht, daß die Anordnung der CH_3OH-Moleküle eine andere ist als die der CCl_4-Moleküle. Nimmt man jedoch an, daß sich die Kurve für reines CH_3OH (Kurve *C*) auf dem Bilde der CCl_4-Moleküle überlagert hat, so ist auch dieser Fall

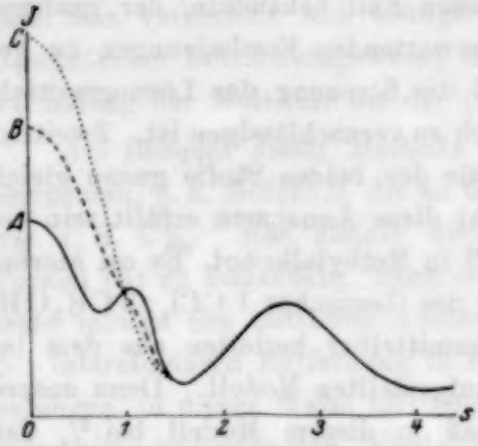


Fig. 4. Das Beugungsbild einer idealen CCl_4-Lösung; theoretisch.
A Verhältnis CCl_4:Lösungsmittel = 1:1.
B Verhältnis CCl_4:Lösungsmittel = 1:3.
C Verhältnis CCl_4:Lösungsmittel = 1:∞.

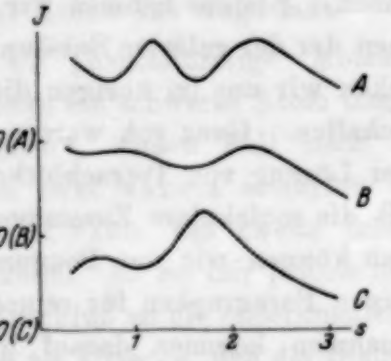


Fig. 5. Das Beugungsbild eines Gemisches CCl_4:CH_3OH; experimentell.
A Verhältnis CCl_4:CH_3OH = 1:1.
B Verhältnis CCl_4:CH_3OH = 1:2.
C Verhältnis CCl_4:CH_3OH = 0:1.

wenigstens qualitativ mit der Theorie im Einklang. Sehr verdünnte Lösungen sind natürlich nicht verwendbar, weil hier das Beugungsbild des Lösungsmittels immer überwiegt.

Es sei hier noch bemerkt, daß Lösungen oder Gemische leichter Substanzen schon öfter untersucht worden sind. Nur die Untersuchungen von Krishnamurti* gehen jedoch von demselben Gesichtspunkt aus wie die hier beschriebene.

§ 7. Ionenlösungen. Auch bei Lösungen gibt es einen Fall, wo das Vernachlässigen der Kräfte, wie dies z. B. im vorigen Paragraphen implizite geschah, auch nicht annäherungsweise erlaubt ist, nämlich bei Ionenlösungen. Wenn man hier z. B. die Anionen ins Auge faßt — was experimentell z. B. bei einer wässerigen Lithiumjodidlösung möglich ist —, wird deren Anordnung durch die gegenseitige elektrische Abstoßung stark beeinflußt werden.

Wir wollen diesen Effekt mit Hilfe der Debyeschen Theorie abschätzen, obwohl diese nur für sehr verdünnte Lösungen strenge Gültigkeit beanspruchen kann. Die g-Funktion für die Anionen kann un-

* P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. Calcutta **3**, 209, 1928; **3**, 507, 1929.

mittelbar der Abhandlung von Debye und Hückel* entnommen werden und lautet, bei Vernachlässigung des Ionendurchmessers, in unserer Schreibweise

$$g(r) = \varrho\left[1 - \frac{\varkappa^2}{8\pi\varrho}\,\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right],$$

also

$$g_0(r) = \frac{\varkappa^2}{8\pi}\,\frac{e^{-\varkappa r}}{r}. \tag{6a}$$

Hierin ist ϱ die Zahl der Anionen in der Volumeneinheit und $\varkappa$ eine Größe, die mit der Dielektrizitätskonstante D und der Temperatur T zusammenhängt nach der Formel $\varkappa^2 = 8\pi\varrho/DkT$. Wenn die Zusammensetzung der Lösung ausgedrückt wird durch die Angabe, daß auf jedes Anion $m - 1$ Moleküle Wasser entfallen, ergibt sich in rohen Zahlen

$$\frac{1}{\varkappa} = 0{,}4\sqrt{m}\,\text{Å}. \tag{7}$$

Das zu (6) gehörige Beugungsbild der Anionen berechnet sich nach der Formel (4) in elementarer Weise zu

$$\frac{J(s)}{\frac{1}{2}NA^2} = 1 - \frac{1}{2}\,\frac{1}{1+\frac{s^2}{\varkappa^2}}. \tag{8}$$

In Fig. 6 sind die Formeln (6) und (8) graphisch dargestellt. Daß g_0 für $r = 0$ negativ unendlich wird, ist natürlich physikalisch unmöglich und ist in dem annähernden Charakter der Debyeschen Methode begründet. Bekanntlich kann man diese noch etwas verbessern, wenn man den Ionen einen endlichen Durchmesser zuerkennt. Dann ändert sich auch das Beugungsbild ein wenig; da es mir jedoch auch so nicht gelungen ist, vollständige Übereinstimmung mit dem Experiment zu bekommen, sei die Rechnung hier übergangen. Bezüglich des Beugungsbildes (Kurve B) sei auf eine merkwürdige Äußerung der starken Coulombschen Kräfte hingewiesen, nämlich, daß auch im Falle sehr verdünnter Lösungen die Intensität bei sehr kleinen Winkeln nur

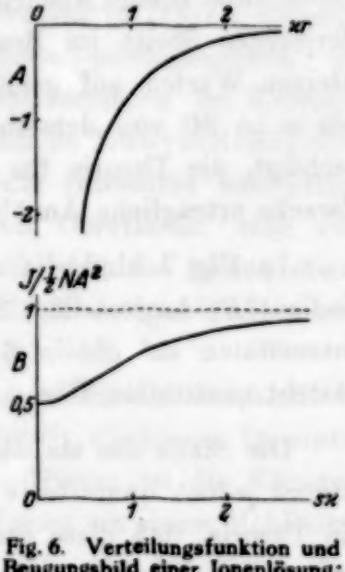


Fig. 6. Verteilungsfunktion und Beugungsbild einer Ionenlösung: theoretisch.
A Verteilungsfunktion.
B Beugungsbild.

* P. Debye und E. Hückel, Phys. ZS. **24**, 185, 1923.

die Hälfte von dem Werte beträgt, der sich bei Abwesenheit dieser Kräfte einstellen würde. Nach der Theorie (l. c. S. 193) gilt dasselbe für die Dichteschwankungen des „Anionengases". Der Wendepunkt der Intensitätskurve B liegt bei $s = \varkappa$ und verschiebt sich also nach (7) umgekehrt proportional mit der Quadratwurzel der Konzentration.

Da wir beabsichtigen, die obige Theorie auch auf konzentriertere Lösungen anzuwenden, ist es vielleicht nützlich, zur Erkenntnis der Gültigkeitsgrenzen einige extreme Fälle zu betrachten. Wenn erstens die Kräfte viel kleiner wären, würde das Beugungsbild überall fast denselben Wert aufweisen, also die Einsenkung bei kleinen Winkeln verschwunden sein. Wenn wir andererseits die Kräfte unbegrenzt wachsen lassen oder auch die Konzentration stets höher aufführen, wird die Anordnung der Anionen immer mehr einer dichten Kugelpackung ähnlich werden. Bei vollständig dichter Packung würde die Intensität bei kleinen Winkeln auf Null herabsinken und ein Maximum entstehen an einer Stelle, die ungefähr aus der Keesomschen Beziehung zu berechnen wäre. Für die Größe a wäre dabei der folgende Wert (in rohen Zahlen) einzusetzen:

$$a = 3{,}6 \sqrt[3]{m}\,\text{Å}. \tag{9}$$

Dieser Wert ist mit dem Wert $2\pi/\varkappa$ aus (7) zu vergleichen:

$$\frac{2\pi}{\varkappa} = 2{,}5 \sqrt{m}\,\text{Å}. \tag{10}$$

Denn diese beiden Ausdrücke bestimmen den Wert der „Gitterkonstante" derjenigen Stelle im Beugungsbild, bei welcher die Schwärzung von kleinen Werten auf größere steigt. Da nun (9) und (10) für $m = 3$ bis $m = 30$ von derselben Größenordnung sind, sind wir vielleicht berechtigt, die Theorie für verdünnte Lösungen noch als eine für unsere Zwecke erträgliche Annäherung für diese Konzentrationen zu betrachten.

In Fig. 7 sind die experimentellen Kurven für Bromion (A) und Jodion (B) dargestellt. Sie stützen sich mittels roher Schätzungen der Intensitäten auf die in § 14 besprochenen Aufnahmen. Wie man sieht, besteht qualitative Übereinstimmung mit der Theorie (Fig. 6 B).

Die Stelle des steilsten Intensitätsabfalles (Wendepunkt der Kurve) stimmt jedoch quantitativ nicht mit der Theorie. Denn erstens fordert die Theorie, daß diese Stelle sich umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration verschiebt, während experimentell keine merkliche Verschiebung gefunden wurde. Aber auch wenn wir uns auf

die konzentrierten Lösungen beschränken, bleibt noch ein mit der Theorie nicht ohne weiteres übereinstimmender Unterschied zwischen Jodion und Bromion. Für das letztere liegt nämlich der experimentelle Wendepunkt wenigstens ungefähr an der theoretischen Stelle. Für Jod dagegen liegt er bestimmt bei zu kleinem Beugungswinkel. Vielleicht ist die Erklärung in folgender Betrachtung zu suchen: Bei sehr kleinem Abstand werden die Anionen neben der Coulombschen Abstoßung bekanntlich infolge der Polarisation auch anziehende Kräfte aufeinander ausüben können. Diese Zusatzkraft wird jedenfalls bei Jod stärker sein als bei Brom und hat vielleicht denselben Effekt wie die in § 4 betrachteten Assoziationskräfte. Diese ergaben nach den dortigen Auseinandersetzungen eine zusätzliche Schwärzung bei kleinen Winkeln; hierin besteht gerade die experimentell gefundene Abweichung.

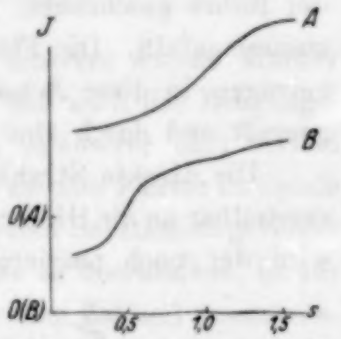


Fig. 7. Das Beugungsbild einiger Ionenlösungen; experimentell. *A* Bromion in Wasser (1 Mol auf 3 bis 15 Mol). *B* Jodion in Wasser (1 Mol auf 5 bis 30 Mol).

II. Experimenteller Teil.

§ 8. Apparatur. Die vorliegende Arbeit wurde erst ermöglicht durch die Benutzung einer vor einigen Jahren von Prof. Coster und dem Verfasser konstruierten Apparatur*, die auch bei schweren (d. h. stark absorbierenden) Substanzen genügende Intensität ergibt. Diese Apparatur erlaubt, die Beugung von Röntgenstrahlen in freien Flüssigkeitsoberflächen nach dem Drehkristallverfahren photographisch zu studieren. Bekanntlich erzeugt das Drehkristallverfahren bei Kristallpulvern das gleiche Beugungsbild wie die übliche Debye-Scherrersche Methode. Ein Vorteil ist jedoch, daß die Intensität namentlich bei schweren Präparaten, infolge der größeren Oberfläche, eine viel größere ist. Demgegenüber steht der Nachteil, daß die Linien etwas breiter sind. Bei Flüssigkeiten fällt dieser Nachteil weniger ins Gewicht, weil hier die Maxima an sich schon wenig scharf sind.

Um nun eine freie, also notwendig horizontale Flüssigkeitsoberfläche als Drehkristall benutzen zu können, ist es notwendig, die übrige Apparatur (Spektrograph mit Röntgenröhre) zu drehen. Hierzu ist die Röntgenröhre *G* (Fig. 8) vom üblichen Siegbahnschen Typus um einem Hohlkonus drehbar, der gleichzeitig zur Evakuierung dient. In der Figur steht

* D. Coster und J. A. Prins, Journ. de phys. **9**, 153, 1928.

die Konusachse senkrecht auf der Papierebene; ihre Verlängerung geht durch *A*. Der kleine zylindrische Spektrograph ist an die Vorderseite der Röhre geschraubt, und zwar so, daß seine Achse mit der des Konus zusammenfällt. Die Flüssigkeit *C* wird, von einem regulierbaren Stativ* getragen, in diese Achse gebracht. Der Film *B* wird an die Außenwand gepreßt und durch eine Aussparung in der Wand beleuchtet.

Die direkte Strahlung wird durch eine Schneide *D* abgeblendet, die verstellbar an die Hinterwand geklammert ist. Bei kleinen Einfallswinkeln wird der noch passierende Teil auf einem umgebogenen Bleiblech aufgefangen. Der Spalt darf bei Beugungswinkeln in der Nähe von 90° ziemlich lang sein. Bei kleinen Beugungswinkeln dagegen muß er stark verkürzt werden, wenn man scharfe Bilder bekommen will. Bisweilen wurde dann der Spalt durch zwei runde Löcher ersetzt, die in zwei in geringer Entfernung hintereinander gestellte Bleiblenden gebohrt waren.

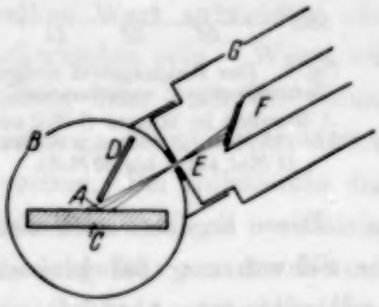


Fig. 8. Schematischer Durchschnitt der Apparatur.
A Drehungsachse. *B* Film. *C* Flüssigkeitsbehälter. *D* Schneide. *E* Spalt. *F* Antikathode.

Es wurde Fe-, Cu- oder Zn-Strahlung benutzt. Unmittelbar vor dem Film wurde oft ein Filter angebracht: Al, Cu oder Ni (das vorhandene Ni-Blech war nicht genügend homogen; später wurde ein solches befriedigend durch galvanische Vernickelung dünnen Cu-Bleches hergestellt). Bei Gebrauch von schweren Flüssigkeiten ist dies meistens unumgänglich nötig, um die Fluoreszenzstrahlung zu eliminieren.

Der Flüssigkeitsbehälter wurde nach Bedarf aus verschiedenem Material hergestellt. Unter ihm konnte eine kleine elektrische Heizplatte zur Erwärmung angebracht werden. Leicht flüchtige Stoffe wurden oft nachgefüllt oder durch einen Kapillarheber auf konstanter Höhe gehalten.

Die Intensität des Apparats ist so groß, daß sich auch bei geringer Belastung der Röhre (20 kV, 10 mA) das Beugungsbild in vielen Fällen auf dem Fluoreszenzschirm beobachten läßt und jedenfalls meistens innerhalb einer halben Stunde photographisch aufzunehmen ist. Im ungünstigsten Falle jedoch, z. B. bei Lösungen von Jodionen, erfordert die Aufnahme etwa zwei Stunden.

* Es würde auch möglich sein, mit geschlossenem Spektrographen zu arbeiten, wenn der Flüssigkeitsbehälter anstatt von dem Separatstativ von einem Konus in der Hinterwand getragen würde.

§ 9. Allgemeine Bemerkungen. Um uns bei der Beschreibung der Aufnahmen kürzer fassen zu können, seien hier einige allgemeine Bemerkungen vorangeschickt.

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß schwere Atome stärker streuen als leichte. Daraus folgt jedoch nicht, daß auch die Beugungsbilder bei schweren Substanzen im allgemeinen intensiver sind als bei leichten. Eher gilt das Umgekehrte, weil noch ein zweiter Faktor im Spiele ist, nämlich die Eindringungstiefe, welche bei schweren Substanzen geringer ist als bei leichten. Um die Intensitätsverhältnisse zu überblicken, ist für einige Elemente die untenstehende Tabelle 2 (in rohen Zahlen) zusammengestellt. Sie bezieht sich auf Kupferstrahlung ($\lambda = 1{,}5$ Å). Es wurde das Streuvermögen eines Elements mit der Kernladungszahl Z proportional Z^2 angesetzt und der Absorptionskoeffizient proportional Z^4; jedoch ist für beide Größen Rücksicht zu nehmen auf das Passieren einer Absorptionskante des streuenden Materials. Man gewinnt nun die für die Intensität maßgebende „reduzierte Streuung“ (vierte Spalte), indem man das Streuvermögen (dritte Spalte) durch den Absorptionskoeffizienten dividiert. Die Zahlen in diesen beiden Spalten sind relativ zu denjenigen des Sauerstoffs, welche willkürlich als 10 angesetzt wurden.

Tabelle 2.

Relatives Streuvermögen und relative Streuung, reduziert durch Berücksichtigung der Absorption.

Element	Kernladungszahl	Streuvermögen	Reduzierte Streuung
O	8	10	10
Cl	17	45	2
Br	35	170	4
J	53	406	2
Hg	80	770	5

Wie man sieht, sind Cl und J (und natürlich ebensogut benachbarte Elemente) besonders ungünstig. Das hängt damit zusammen, daß die Wellenlänge der Primärstrahlung hier nur wenig kurzwelliger ist als eine Absorptionskante dieser Elemente. Eben darum hat man in diesen Fällen auch starke Fluoreszenzstrahlung, die durch ein Filter zu beseitigen ist.

Was nun die Intensitäten auf den Reproduktionen betrifft, so sei erstens davor gewarnt, sie bei verschiedenen Aufnahmen zu vergleichen, da diese beim Abdruck im allgemeinen in verschiedenem Maße verstärkt

sind. Aber auch auf ein und derselben Aufnahme bietet bekanntlich die Schwärzung ohne weiteres kein richtiges Intensitätsmaß*.

Bei der Reproduktion ist dieser Übelstand noch gesteigert; im allgemeinen wurden dabei die Kontraste noch übertrieben. Auch die Stelle eines Intensitätsabfalles wird durch die Expositionsdauer usw. beeinflußt; so erscheinen im besonderen die Banden bei langer Beleuchtung — oder kontrastreicher Reproduktion — verbreitert. Eine spezifische Eigentümlichkeit der befolgten Methode („Drehkristallverfahren") ist noch, daß nur dasjenige Winkelgebiet richtig exponiert wird, wofür Einfallswinkel und Austrittswinkel ungefähr gleich sind. Deshalb wurde, wo nötig, über ein beträchtliches Winkelgebiet geschaukelt. Die Werte des Einfallswinkels sind bei den Reproduktionen verzeichnet. Um die Intensität bei kleinen Beugungswinkeln zu untersuchen, wurde oft der Einfallswinkel konstant (etwa gleich 1°) gehalten. Man beachte, daß dann die Intensität bei Winkeln etwa oberhalb 15° viel zu gering ausfällt. In diesem Falle ist sogar bisweilen das ganze Hauptmaximum verschwunden (siehe z. B. Fig. 14).

Auf den meisten Aufnahmen ist der direkte Strahl als Strich oder als Punktsystem sichtbar; obendrein sind oft Beugungswinkel von 30°, 60° usw. durch Punkte markiert, welche entstehen, indem kleine Durchbohrungen in der Spektrographenwand die Röntgenstrahlung hier durchlassen. Übrigens sind diese Merkmale meistens nicht ganz zuverlässig. Eine genauere Eichung der Beugungswinkel wurde durch Ersetzen der Flüssigkeitsoberfläche durch einen Palmitinsäurekristall erreicht. Dessen Kristallreflexionen verschiedener Ordnung geben gute Referenzlinien im erwünschten Winkelbereich.

Eine bestimmte Stelle auf dem Film kann immer durch die zugehörige „Gitterkonstante"

$$d = \lambda/2 \sin \tfrac{1}{2}\varphi.$$

angedeutet werden. Wir werden dafür auch den Namen „Periode" benutzen und diese immer in Ångström ausdrücken. Sie hängt mit der im theoretischen Teil benutzten Größe s zusammen durch die Formel

$$s = \frac{2\pi}{d}.$$

Weiter benutzen wir für die Kompressibilität den Buchstaben γ. Hiermit wird dasselbe bezeichnet wie im theoretischen Teil mit $1 + G(o)$. Man berechnet diese Größe aus der Zusammendrückbarkeit in Atm.$^{-1}$ durch

* In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß quantitative Messungen sehr erwünscht sind und sicher die Mühe lohnen würden.

Multiplikation mit VD/M, wo D die Dichte, M das Molekulargewicht der Flüssigkeit und V das universelle Molvolumen eines Gases bei Zimmertemperatur $= 24 \cdot 10^3$ cm³ bedeutet.

§ 10. Kugelförmige Moleküle. Hiermit werden Moleküle bezeichnet, die nicht sehr weit von der Kugelform abweichen und nicht ausgesprochen asymmetrisch sind.

Quecksilber, Hg. Das Beugungsbild (Fig. 9) ist schon anderswo* ausführlich besprochen worden; es zeigt drei Maxima, deren Intensität mit der Reihenfolge stark abnimmt. Die entsprechenden „Perioden" (siehe § 9) sind $d_1 = 2{,}76$, $d_2 = 1{,}41$, $d_3 = 1{,}01$. Die mittlere intermolekulare Entfernung (s. § 1) ist $a = 3{,}25$. Das erste Maximum ist von Wolf** auch bei unterkühltem Quecksilber (etwa $-80°$) an ungefähr derselben Stelle gefunden worden; es ist dann noch besser ausgeprägt als bei Zimmertemperatur.

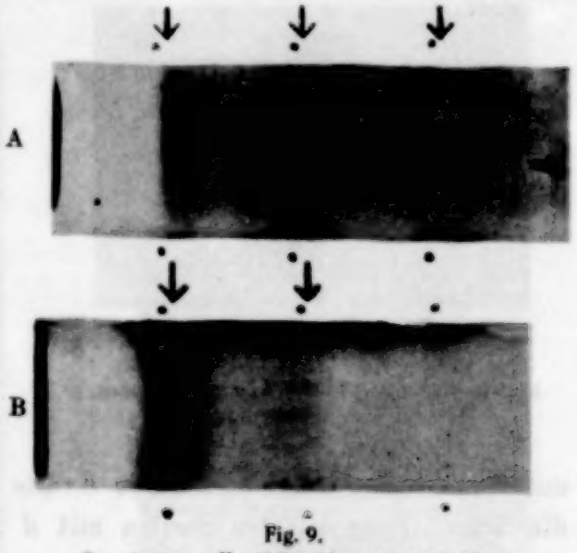


Fig. 9.
Quecksilber; Zn K-Strahlung ($\lambda = 1{,}43$).
A Einfallswinkel 24—30°; Expositionsdauer 1,5 Stunden.
B Einfallswinkel 12—18°; Expositionsdauer 0,5 Stunden.

In Fig. 10 ist eine Aufnahme reproduziert, die zeigt, daß bei kleinen Beugungswinkeln die Intensität sehr gering ist. Man kann mit Sicherheit behaupten, daß sie jedenfalls weniger als 5 % von dem Werte bei etwa 90° beträgt. Die allgemeine Schleierung der Aufnahmen durch Fluoreszenzstrahlung usw. verhindert eine genauere Prüfung der Theorie, nach der das Verhältnis noch viel kleiner sein soll ($\gamma = 0{,}006$; s. § 9).

Das Beugungsbild rührt in diesem Falle sicher gänzlich von der Anordnung der Moleküle her; die Nebenmaxima sind als „höhere Ordnungen" aufzufassen. Die Übereinstimmung mit der Theorie (§ 3) ist in jeder Hinsicht so gut, wie man erwarten kann.

Wasser, H_2O. Das Beugungsbild ist schon öfters beschrieben worden. Das Hauptmaximum ($d_1 = 3{,}1$; $a = 3{,}6$) ist an beiden Seiten von ziemlich intensiver Schwärzung begleitet. Unterhalb des Haupt-

* J. A. Prins, Physica **6**, 315, 1926.
** M. Wolf, ZS. f. Phys. **53**, 72, 1929.

maximums habe ich diese Schwärzung bis zu sehr kleinen Winkeln verfolgt (Fig. 11). Sie bleibt anfangs ziemlich konstant, um schließlich jedoch an einer bestimmten Stelle (d_2 = etwa 17) ziemlich steil abzufallen und einem viel kleineren Grenzwert zuzustreben, der wenigstens der Größenordnung nach mit dem theoretisch zu erwartenden Grenzwert ($\gamma = 0{,}06$) übereinstimmen dürfte. Bei Erhöhung der Temperatur auf etwa 80° konnte ich jedenfalls keine wesentliche Änderung des Bildes an dieser Stelle feststellen. Wie in § 4 ausgeführt ist, wäre der prinzipielle Unterschied zwischen diesem Beugungsbild und dem vorhergehenden wohl

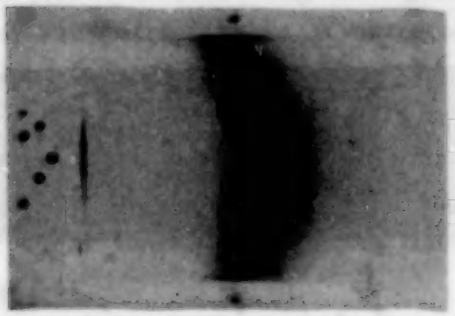


Fig. 10.
Quecksilber; Cu K-Strahlung ($\lambda = 1{,}54$).
Einfallswinkel 25—15° während 0,5 Stunden,
15—1° während 2 Stunden.

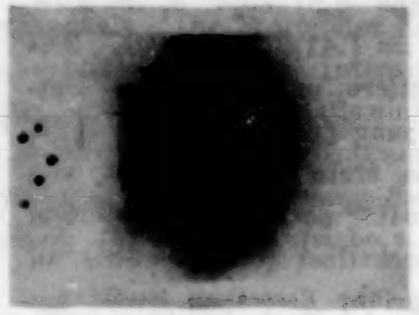


Fig. 11.
Wasser; Cu K-Strahlung.
Einfallswinkel 20—1°.
Expositionsdauer $^3/_4$ Stunden.

auf die Art der intermolekularen Kräfte zurückzuführen und namentlich die Schwärzung an den Stellen mit d zwischen 3 und 17 Å mit einer Tendenz zur Assoziation in Zusammenhang zu bringen.

Kohlenstofftetrachlorid, CCl_4. Das Beugungsbild ist auch schon von Sogani* photographisch aufgenommen worden. Er findet zwei Maxima. Ich finde**, daß das zweite Maximum noch von einem schwachen dritten bei etwas größerem Winkel begleitet ist, und daß sich weiter noch ein schwaches viertes Maximum findet. Für die bezüglichen Perioden finde ich: $d_1 = 5{,}34$, $d_2 = 2{,}86$, $d_3 = 2{,}01$, $d_4 = 1{,}41$; es ist $a = 6{,}04$. Unterhalb des Hauptmaximums ist die Intensität viel kleiner als bei Wasser (an den Stellen mit d zwischen 3 und 17 Å), jedoch größer als bei Quecksilber. Dies steht also wenigstens nicht im Widerspruch mit dem Werte für γ (0,03). Auch weiter besteht nach § 5 jedenfalls qualitativ Übereinstimmung mit der Theorie; die Nebenmaxima sind dann hauptsächlich als Effekt der inneren Struktur zu betrachten.

---

* C. M. Sogani, Ind. Journ. Phys. Calcutta **2**, 377, 1928.

** Leider war die Zeit zu kurz, um Reproduktionen anzufertigen, doch stehen auch die schwächeren Maxima außer Zweifel.

Chloroform, $CHCl_3$. Hierbei fand ich zwei Maxima an ungefähr denselben Stellen wie die zwei ersten bei CCl_4; sie haben auch ungefähr dasselbe Intensitätsverhältnis, sind jedoch vielleicht beide etwas weniger gut ausgeprägt. Auch in einem Gemisch von gleichen Volumina CCl_4 und $CHCl_3$ fand ich dieselben beiden Maxima; es hat hier den Anschein, als ob das Intensitätsverhältnis sich etwas zugunsten des zweiten Maximums geändert hat.

§ 11. „Hantelförmige" Moleküle. Hiermit sind Moleküle gemeint, die an beiden Enden ein schweres Atom tragen, wie z. B. CS_2. Vorläufig habe ich die Untersuchung nicht oberhalb des Hauptmaximums ausgedehnt.

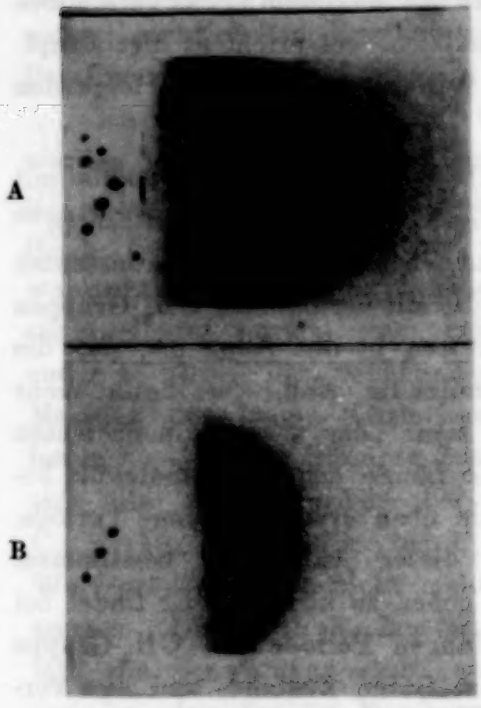


Fig. 12.
A Methylenjodid, Cu *K*-Strahlung.
B Trimethylenbromid, Cu *K*-Strahlung.

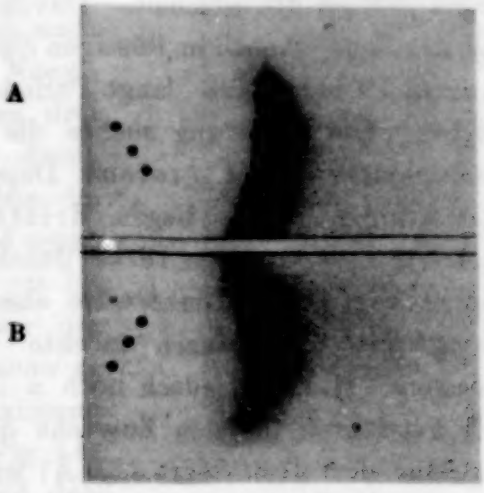


Fig. 13.
A Äthylenbromid, Zn *K*-Strahlung.
B C_9-dibromid, Zn *K*-Strahlung.

Schwefelkohlenstoff, CS_2. Das Bild ist von Keesom und de Smedt beschrieben worden*. Unterhalb des Hauptmaximums ($d_1 = 3{,}1$, $a = 5{,}2$) findet sich noch beträchtliche Schwärzung. Diese endet, wie ich gefunden habe, nach kleinen Winkeln zu an einer Stelle, wofür ungefähr $d_2 = 12$ ist.

Methylenjodid, CH_2J_2. Unterhalb des Hauptmaximums ($d_1 = 4{,}2$, $a = 5{,}1$) nimmt die Intensität nicht gleichmäßig ab, sondern zeigt noch

* W. H. Keesom und J. de Smedt, Proc. Amsterdam **26**, 112, 1923.

(Fig. 12 *A*) ein schwaches Nebenmaximum ($d_2 = 9{,}9$). Vielleicht ist dies, im Sinne des § 4, einer Tendenz zur Assoziation zuzuschreiben.

Trimethylendibromid, $(CH_2)_3Br_2$. Unterhalb des Hauptmaximums ($d = 4{,}3$, $a = 6{,}2$) nimmt die Schwärzung (Fig. 12 *B*) gleichmäßig und mäßig schnell ab.

Äthylendibromid, $(CH_2)_2Br_2$. Hier gilt (Fig. 12 *A*) dasselbe ($d = 4{,}2$, $a = 5{,}9$). Eine ziemlich rohe Theorie für diesen Fall wie für die beiden vorhergehenden findet sich am Ende des § 5.

C_9- und C_{13}-Dibromide, $(CH_2)_9Br_2$ und $(CH_2)_{13}Br_2$. Zu meiner Verwunderung zeigen diese* ungefähr dasselbe Bild (Fig. 13 *B*) wie die beiden vorhergehenden. Es mag sein, daß das Maximum etwas verschoben ($d = 4{,}4$) und etwas schärfer ist. Vielleicht entspricht es hier hauptsächlich der Querdimension der Kette. Wir werden deshalb im folgenden Paragraphen darauf zurückkommen.

§ 12. Langgestreckte Moleküle. Hiermit sind Moleküle mit langer CH_2-Kette gemeint. Davon zeigen wenigstens die Fettsäuren** und Alkohole*** auch im flüssigen Zustand neben einer ziemlich konstanten „kurzen Periode" eine „lange Periode", die mit der Zahl der CH_2-Gruppen wächst. Die Erklärung suchen die Autoren in der Annahme, daß die Flüssigkeitsmoleküle erstens Doppelmoleküle sind, zweitens mehr oder weniger parallel liegen, drittens mehr oder weniger in Schichten angeordnet sind, deren Dicke durch die Länge des Doppelmoleküls bestimmt wird. Die Dicke wäre eben die oben erwähnte lange Periode. Im großen und ganzen möchte ich dieser Auffassung beistimmen. Morrow**** meint jedoch noch weiter gehen zu können. Er findet bei den Fettsäuren für den Zuwachs der langen Periode pro CH_2-Gruppe ungefähr denselben Wert (2,0 Å) wie im festen Zustand, und dies veranlaßt ihn zu der Annahme, daß die Doppelmoleküle wenigstens in diesem Falle, ebenso wie im festen Zustand, fast vollständig gestreckt sind und schief auf den Schichten stehen. Ich glaube, daß diese Schlußfolgerung viel weniger sicher ist als die vorhergehenden. Erstens finde ich (siehe unten) für die lange Periode bei den höheren Gliedern geringere Werte als Morrow, so daß auch der Zuwachs pro CH_2-Gruppe geringer wird und näher rückt an den bei den Alkoholen gefundenen Wert (1,6 Å).

---

* Ich verdanke diese Präparate Herrn Prof. Ruziska.

** R. M. Morrow, Phys. Rev. **31**, 10, 1928; J. R. Katz, Chem. Ztg. **51**, 384, 1927.

*** G. W. Stewart u. a., Phys. Rev. **31** und **32**, 1928.

**** R. M. Morrow, Phys. Rev. **31**, 10, 1928.

Zweitens möchte ich darauf aufmerksam machen, daß die obigen Untersuchungen wie die meinigen noch eine beträchtliche Intensität zwischen den beiden Maxima zeigen. Dies bedeutet, daß es noch eine „kontinuierliche Menge langer Perioden" gibt, die kürzer sind als der zum inneren Maximum gehörige Wert. Andererseits sind auch noch etwas längere Perioden vorhanden. Ich möchte hieraus schließen, daß die Moleküle gar nicht so vollständig gestreckt, sondern eher in wechselnder Weise gekrümmt sind. Hierin möchte ich auch eher als in einer „schiefen Orientierung" die Ursache dafür suchen, daß der Zuwachs der langen Periode pro CH_2-Gruppe weniger als 2,6 Å beträgt. Vielleicht findet diese Auffassung auch eine Stütze in den unten beschriebenen Ergebnissen bei den Paraffinen und Dibromiden.

Fettsäuren, $C_nH_{2n}O_2$. Untersucht wurden Nonylsäure (C_9), Undecylsäure (C_{11}), Laurinsäure (C_{12}) und Palmitinsäure (C_{16}). Es ist nicht ganz sicher, wenn auch wahrscheinlich, daß das benutzte Nonylsäurepräparat normal war; bei den drei anderen wurde dies sichergestellt durch Messung der langen Gitterkonstante im festen Zustand. Im flüssigen Zustand ergab sich die lange Periode bei $C_9 = 15$, $C_{11} = 19$, $C_{12} = 19$; bei C_{16} war der Wert größer, jedoch nicht mehr genau zu messen. Unterhalb des inneren Maximums fällt die Schwärzung stark ab (Fig. 14), zwischen dem inneren Maximum und dem Hauptmaximum ist die Schwärzung beträchtlich (Fig. 14). Auch oberhalb des Hauptmaximums findet sich noch einige Struktur im Beugungsbild. Bei Laurin- und Palmitinsäure habe ich hier ein schwaches Nebenmaximum mit $d = 2{,}6$ gemessen, das vielleicht als „höhere Ordnung" des Hauptmaximums aufzufassen ist; eine andere Möglichkeit ist, daß es von der inneren Struktur der Moleküle herrührt.

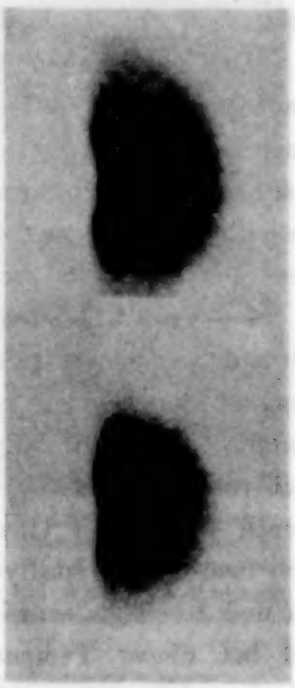


Fig. 14.
A Nonylsäure, Fe-Strahlung.
B Laurinsäure, Fe-Strahlung.
[Nur der „innere Ring" ist gut exponiert (siehe § 9)].

Icosan, $C_{20}H_{42}$. Messung der Gitterkonstante im festen Zustand ergab, daß die Kette normal war. Das Beugungsbild des flüssigen Zustandes zeigt unterhalb des Hauptmaximums noch beträchtliche Schwärzung, die an einer bestimmten Stelle (d = etwa 20) ziemlich steil abfällt.

Merkwürdig, jedoch ganz sicher ist, daß in diesem Falle die Schwärzung nicht bis zu so kleinen Winkeln reicht wie bei Undecylsäure, obwohl im festen Zustand die lange Gitterkonstante von Icosan größer ist als von Undecylsäure. Die Schwärzung unterhalb des Hauptmaximums im flüssigen Zustand muß wohl in derselben Weise wie oben als eine „Menge langer Perioden" aufgefaßt werden, die von der (nichtkonstanten) Länge des Moleküls herrühren. In dieser Weise wird nun auch die erwähnte Beziehung zwischen den unteren Schwärzungsgrenzen bei Icosan und Undecylsäure begreiflich, wenn wir wenigstens annehmen, daß die Doppelmoleküle der Undecylsäure nicht anders orientiert sind wie die Moleküle des Icosans. Denn die Länge der Doppelmoleküle der Undecylsäure ist tatsächlich größer als die der Moleküle des Icosans.

Daß die langen Perioden bei den Paraffinen* weniger gut ausgesprochen sind als bei den Fettsäuren und nicht zu einem wirklichen inneren Maximum Anlaß geben, rührt vielleicht teils davon her, daß die Diskontinuität des Streuvermögens am Ende des Moleküls zu gering ist. Deshalb schien es mir wichtig, die Dibromide zu untersuchen, weil hierbei diese Diskontinuität sicher genügend groß ist.

C_9- und C_{18}-Dibromid, $(CH_2)_9Br_2$ und $(CH_2)_{18}Br_2$. Diese zeigen neben dem schon erwähnten Hauptmaximum ($d = 4{,}4$) keine Spur einer längeren Periode, wie z. B. aus der Fig. 15 ersichtlich ist, die bei kleinem Einfallswinkel sehr lange exponiert ist. Dieses unerwartete Ergebnis hat mich veranlaßt, das C_{18}-Dibromid auch im festen Zustand zu untersuchen. Hierzu wurde der Costersche Thermostatspektrograph** benutzt, der nach dem Drehkristallverfahren arbeitet. Durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz wurde die Flüssigkeit auf Glas zum Erstarren gebracht und bei dieser Temperatur in der üblichen Weise eine Drehkristallaufnahme (Fig. 16) gemacht. Diese ergab zwei wenig intensive Ordnungen einer langen Gitterkonstante von etwa 12,6 Å und einige intensivere „kurze Gitterkonstanten" zwischen 3,7 und 4,6 Å. Schon der niedrige Wert der langen Gitterkonstante schließt aus, daß dieses Dibromid eine analoge Struktur hat wie etwa die Paraffine. Aus der obigen Aufnahme allein läßt sich natürlich nicht schließen, wie die Moleküle genau angeordnet sind. Am wahrscheinlichsten ist mir, daß jedes Molekül in der Mitte geknickt ist, so daß seine Bromatome nebeneinander liegen. Es ist auch möglich, daß die Moleküle gestreckt sind; dann müssen sie jedoch sehr schief auf den Ebenen der langen Gitterkonstante stehen.

* G. W. Stewart, Phys. Rev. **31**, 174, 1928.

** M. Wolf, ZS. f. Phys. **53**, 72, 1929.

Eine andere Möglichkeit, nämlich daß die Kette nicht normal sei, scheint aus chemischen Gründen ausgeschlossen. Jedenfalls braucht es uns nun, wo das Bild des festen Zustandes erheblich abweicht von denen der anderen aliphatischen Verbindungen, weniger zu wundern, daß dies auch mit dem Flüssigkeitsbild der Fall ist.

Cetyljodid $C_{16}H_{33}J$. Das Beugungsbild zeigt im flüssigen Zustand unterhalb des Hauptmaximums ($d_1 = 4{,}6$) noch ein schwächeres Neben-

Fig. 15. C_{13}-Dibromid, Cu *K*-Strahlung. Einfallswinkel 0,5°. Expositionsdauer 2 Stunden.

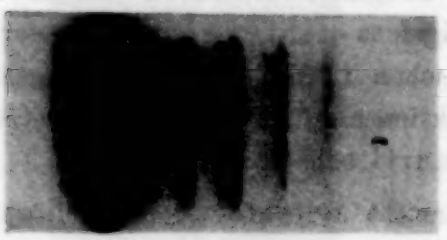


Fig. 17. Cetyljodid, fest, Cu-Strahlung. Einfallswinkel 1 bis 5°. Expositionsdauer 1,5 Stunden.

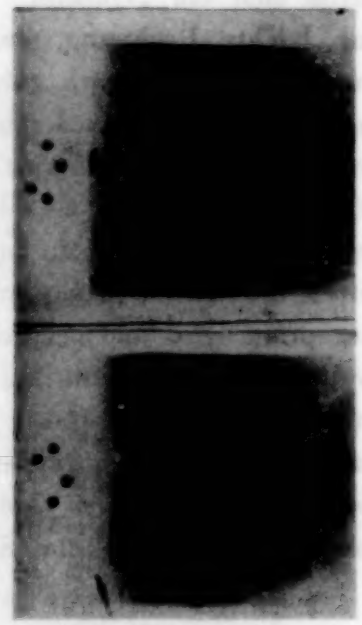


Fig. 18. Lithiumbromidlösung. Cu *K*-Strahlung. Einfallswinkel 0,5 bis 6°. *A* Konzentriert, 1 Mol auf 3 Mol Wasser. *B* Verdünnt, 1 Mol auf 15 Mol Wasser.

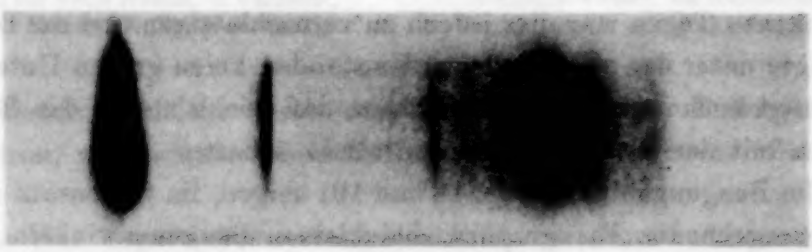


Fig. 16. C_{13}-Dibromid, fest, Cu-Strahlung. Einfallswinkel 1 bis 7°. Expositionsdauer 5 Stunden.

maximum ($d_2 =$ etwa 14). Ich habe kein Anzeichen eines dritten Maximums bei noch kleineren Winkeln gefunden, das man vielleicht erwarten sollte. Im festen Zustand bekommt man genau das zu erwartende Bild (Fig. 17): Da es nur bei kleinen Einfallswinkeln exponiert ist und Cetyljodid sich auf Glas besser zu orientieren scheint als das obige

Dibromid, zeigt es nur viele Ordnungen einer langen Gitterkonstante von 43,0 Å. Die Moleküle sind also in diesem Falle verdoppelt, wie bei den Fettsäuren usw. Wie zu erwarten ist, gibt es jedoch hier keinen sichtbaren Intensitätswechsel zwischen geraden und ungeraden Ordnungen.

§ 13. Organische Lösungen. Hier war die Absicht, aus schweren Atomen zusammengesetzte Moleküle in leichten Lösungsmitteln zu lösen. Wäre die Streuung des Lösungsmittels gänzlich zu vernachlässigen, so würde sich ein „Gasbild" (etwa wie in Fig. 4) ergeben. Leider zeigt eine leichte Rechnung, daß dieser Idealfall nur unvollständig zu approximieren ist. Auch gab es experimentelle Schwierigkeiten, weil der ungleiche Dampfdruck der beiden Komponenten es meistens erschwert, die Konzentration konstant zu halten. Untersucht wurden Lösungen von CCl_4 und CH_2J_2 in Benzol, Cyclohexan und Methylalkohol. Auf allen Aufnahmen ist deutlich zu sehen, daß durch den Einfluß des Lösungsmittels erstens das Hauptmaximum der gelösten Substanz viel weniger ausgeprägt wird und bei größerer Verdünnung immer mehr verschwindet, zweitens die Intensität bei kleinen Beugungswinkeln im selben Maße größer wird; beide Effekte sind wenigstens qualitativ mit der Theorie in Einklang. Einige Ergebnisse sind schon in § 6 graphisch dargestellt. Die Aufnahmen würden eine Reproduktion nicht lohnen. Derselbe Gegenstand ist gleichzeitig von Krishnamurti behandelt*.

§ 14. Ionenlösungen. Untersucht wurden wässerige Lösungen von LiBr, LiJ und KJ. In den gesättigten Lösungen überwiegt die Streuung des Anions bei weitem, in den verdünnten Lösungen in geringerem Maße. Experimentelle Schwierigkeiten boten nur die gesättigten Lösungen der Lithiumsalze, weil sie ziemlich stark Wasser aus der Luft anziehen. An trockenen Tagen war dies jedoch zu vernachlässigen und das Beugungsbild zeigte unter den verschiedenen Umständen keine großen Unterschiede. Dies hängt auch wohl damit zusammen, daß (siehe unten) das Beugungsbild sich mit der Konzentration nur wenig ändert.

Alle Beugungsbilder (Fig. 18 und 19) zeigen, im Gegensatz zu denen des vorhergehenden Paragraphen, bei kleinen Beugungswinkeln eine geringere Schwärzung als bei größeren, was nur zu erklären ist aus der gegenseitigen Abstoßung der Anionen (§ 7). Bei Verdünnung geht der Kontrast zurück, am meisten bei KJ. Es ist jedoch sehr merkwürdig, daß die Stelle des Abfallens der Intensität, genauer ausgedrückt der Wendepunkt der Intensitätskurve, sich in den beobachteten Fällen bei

* P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. Calcutta **3**, 209, 1928; **3**, 507, 1929.

Verdünnung jedenfalls nur ganz wenig verschiebt (Fig. *A* und *B*). Weiter ist sehr merkwürdig, daß das Bromion und Jodion verschiedene Bilder ergeben und also auch die Anordnung der Anionen in beiden Fällen verschieden ist (siehe § 7). Daß als Ursache für diesen Unterschied nur die Art der Anionen in Betracht kommt, folgt aus der Übereinstimmung von K J mit Li J sowie von NH_4Br (vorläufige Beobachtung) mit Li Br. Wie in § 7 dargelegt wurde, ist die verschiedene Anordnung der Bromionen

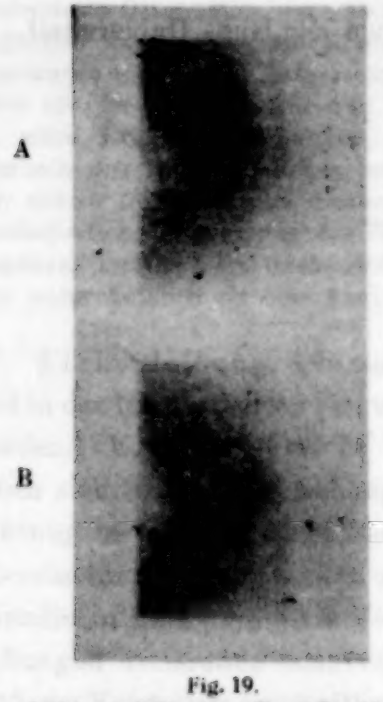


Fig. 19.
Lithiumjodidlösung. Zn *K*-Strahlung. Einfallswinkel 1°. *A* Konzentriert, 1 Mol auf 5 Mol Wasser. *B* Verdünnt, 1 Mol auf 30 Mol Wasser.

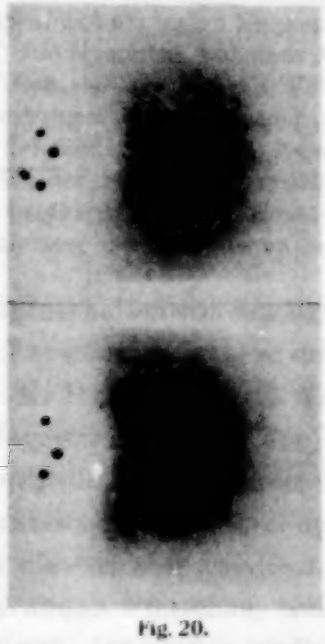


Fig. 20.
A Lithiumchloridlösung. 1 Mol auf 15 Mol Wasser. Cu *K*-Strahlung. *B* Reines Wasser. Cu *K*-Strahlung.

und Jodionen vielleicht durch den Unterschied in der Polarisierbarkeit zu erklären, welche auf kleinen Entfernungen eine anziehende Zusatzkraft erzeugt.

Für eine bessere Auswertung der Bilder verdünnter Lösungen ist es erwünscht zu wissen, welches Beugungsbild die Wassermoleküle allein ergeben. Hierzu kann uns das Bild der verdünnten Lösung eines leichten Elektrolyts verhelfen. Ein solches ist in Fig. 20 *A* dargestellt. Wie man sieht, ist der Unterschied gegen reines Wasser (Fig. 20 *B*) gering: er besteht in diesem Winkelgebiet hauptsächlich in einer geringen Verschiebung der unteren Schwärzungsgrenze nach größeren Winkeln hin.

Schließlich möchte ich an erster Stelle Prof. Coster danken für sein stetes Interesse und eine wiederholte Besprechung der Ergebnisse. Auch Prof. Zernike danke ich für wertvolle Ratschläge und den Herren R. J. H. Alink, K. J. Keuning und J. Beintema für ihre Unterstützung bei den Aufnahmen. Einige der benutzten Präparate wurden uns in liebenswürdiger Weise von Prof. H. J. Backer in Groningen, Prof. L. Ruziska in Utrecht, Prof. K. H. Meyer in Ludwigshafen und Dr. J. R. Katz in Amsterdam zur Verfügung gestellt.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

Über das Magnetisierungsdiagramm von Eiseneinkristallen.

Von **G. J. Sizoo** in Eindhoven (Holland).

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1929.)

Es wurde eine Anzahl Messungen an Eisenkristallen, mit großem Formfaktor ausgeführt, welche aus sehr reinem Eisen hergestellt waren, wobei durch langes Ausglühen alle mechanischen Spannungen entfernt waren, während bei der Messung mechanische Deformation soweit wie möglich vermieden wurde. In den ungescherten Magnetisierungskurven dieser Kristalle wurden in mehreren Fällen plötzliche Richtungsänderungen oder Knicke festgestellt, welche beweisen, daß die wahre Magnetisierungskurve als eine geknickte Kurve zu betrachten ist. Die Hysterese war ohne Ausnahme bei allen Kristallen vorhanden, aber nur im Gebiete der kleinen Feldstärken. Oberhalb des letzten Knickes ist die Magnetisierung vollkommen oder jedenfalls sehr nahezu reversibel. In diesem Punkt bildet der niedergehende Hystereseast die kontinuierliche Fortsetzung des reversibelen Teiles der Magnetisierungskurve. Die Remanenz hat dieselbe Größenordnung wie bei polykristallinem Material, ist aber sehr wahrscheinlich als eine Funktion der Orientierung des Kristalls zu betrachten.

§ 1. Einleitung. Die magnetischen Eigenschaften von Eisenkristallen sind in den letzten Jahren von verschiedenen Forschern eingehend untersucht worden. K. Beck*, W. L. Webster**, K. Honda und S. Kaya***, haben sich bemüht, die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Kristallrichtung festzulegen. Ihre Resultate sind qualitativ miteinander in guter Übereinstimmung und stehen auch mit der kubischen Symmetrie der Eisenkristalle in Einklang. Als Versuchsobjekte dienten aber bei diesen Untersuchungen kreisrunde oder ellipsenförmige dünne Plättchen, welche aus größeren Kristallen geschnitten wurden. Wegen des großen Einflusses des Entmagnetisierungskoeffizienten bei Proben mit so kleinem Formfaktor genügen diese Messungen darum nicht, um die genaue Form der wahren Magnetisierungskurve auch für kleine Feldstärken festzulegen. Auch war es bei diesen Untersuchungen nicht möglich, die Gesetze der Hystereseerscheinungen in Kristallen zu ermitteln. Im Gegensatz dazu haben W. Gerlach und E. Dussler**** sich damit beschäftigt, durch Messungen an großen Kristallen in Stabform oder durch Anwendung einer speziellen Methode für die Bestimmung der wahren Feldstärken diese beiden wichtigen

* K. Beck, Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. Zürich **63**, 116, 1918.
** W. L. Webster, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 509, 1925.
*** K. Honda und S. Kaya, Sc. Rep. Tohoku Univ. **15**, 721, 1926.
**** W. Gerlach, Phys. ZS. **22**, 568, 1921; **26**, 914, 1925; ZS. f. Phys. **38**, 828, 1926; E. Dussler und W. Gerlach, ZS. f. Phys. **44**, 279, 1927; E. Dussler, ZS. f. Phys. **44**, 286, 1927; **50**, 195, 1928.

Fragen zu beantworten. Sie sind dabei zu Resultaten gelangt, welche für die Theorie des Ferromagnetismus von der größten Wichtigkeit sind.

Während nämlich sowohl nach der Theorie der spontanen Magnetisierung von Weiss, als nach den Theorien, welche auf das bekannte Modell von Ewing* gegründet sind, die Hysterese als eine wesentliche Eigenschaft des Ferromagnetismus betrachtet werden soll, schienen die Resultate von Gerlach darauf hinzuweisen, daß beim idealen Einkristall die Magnetisierung ohne Hysterese verläuft. In seinem vorläufigen Bericht in der Zeitschrift für Physik 1925 wurde nämlich von Gerlach mitgeteilt, daß er bei einem Eiseneinkristall eine Magnetisierungskurve festgelegt hatte, die bei einem bestimmten Wert der Magnetisierung einen scharfen Knick zeigte, während die Hysterese einen verschwindend kleinen Wert hatte. Durch die späteren Untersuchungen von Gerlach und Dussler wurde nach Aussage dieser Forscher die Realität des Knickes auch für andere Kristalle wiederholt bestätigt. Was die Hysterese betrifft, so scheinen sie aber doch die ursprüngliche Auffassung insoweit verlassen zu haben, daß nunmehr nicht auf verschwindende Hysterese, sondern nur auf verschwindende Remanenz der Nachdruck gelegt wird. In der Tat zeigten die untersuchten Kristalle (mit Ausnahme von Kristall 2**, worauf sich wahrscheinlich auch die vorläufige Mitteilung bezog) nach den mitgeteilten Magnetisierungsdiagrammen eine deutliche Hysterese, besonders in der Nähe des Übergangs von dem hochpermeablen Anfangsteil der Kurve nach dem Sättigungsast. Weil nun aber von den Autoren ein so großer Einfluß der mechanischen Deformation auf die Breite der Hystereseschleife gefunden wurde, so schien es nicht unmöglich, daß beim idealen Kristall nicht nur die Remanenz, sondern auch die Hysterese, nach der ursprünglichen Auffassung von Gerlach, verschwinden würde.

Was den Knick betrifft, so stehen die Resultate von Gerlach und Dussler in starkem Widerspruch mit den Messungen von W. Wolman***, der bei einem großen Eisenkristall auch bei feinstufiger Feldänderung gar keinen Knick finden konnte. Auch wurde von Wolman festgestellt, daß die Messung der Remanenz und auch der Koerzitivkraft in hohem Maße von der Feldänderungsgeschwindigkeit abhängig ist. Bei langsamer Feldänderung findet er eine Remanenz von 4000 B-Einheiten, während von Dussler und Gerlach Werte von 50 B-Einheiten angegeben werden.

---

* Vgl. z. B. J. Würschmidt, ZS. f. Phys. **37**, 773, 1926.
** W. Gerlach, ZS. f. Phys. **38**, 828, 1926, Fig. 2.
*** W. Wolman, Arch. f. Elektrot. **19**, 386, 1927.

Bei einer Untersuchung über den Einfluß der Korngröße auf die magnetischen Eigenschaften von Eisen und Nickel war vom Verfasser* gefunden, daß die Remanenz von der Kristallgröße unabhängig ist. Dies Resultat schien darauf hinzuweisen, daß auch bei Einkristallen normale Remanenzwerte vorkommen mußten, und war also auch mit der Auffassung von Gerlach in Widerspruch. Auch die Messungen von Weiss** an Magnetitkristallen, welche ebenso wie Eisen ein kubisches Kristallgitter haben und also in ihren magnetischen Eigenschaften jedenfalls qualitativ mit Eisen übereinstimmen dürften, hatten eine Remanenz ergeben, welche allerdings eine Funktion der Orientierung, aber immerhin von Null verschieden war. Unter diesen Umständen schien eine neue Untersuchung mit dem Zweck erwünscht, die Fragen nach der Anwesenheit von Hysterese, nach der Realität des Knickes und nach dem Werte der wahren Remanenz endgültig zu beantworten.

Über die Resultate dieser Untersuchung möchte ich in dieser Mitteilung berichten.

§ 2. Die Herstellung der Kristalle und die Bestimmung der Orientierung. Die Kristalle wurden nach der bekannten Rekristallisationsmethode aus elektrolytischem Eisen von Heraeus hergestellt. Das Eisen wurde im Vakuumhochfrequenzofen geschmolzen, wobei es so lange geschmolzen gehalten wurde, bis der Druck im Ofen etwa 0,01 mm betrug. Während vor dem Schmelzen der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes zwischen 0 und 100° C 0,00580 betrug, war er nach dem Schmelzen 0,00625, was also auf eine erhebliche Erhöhung der Reinheit hinweist. Das Material wurde zu Draht von 1 mm Dicke gezogen. Von diesem Draht wurden Stücke von 20 cm Länge geschnitten, welche im Vakuum während etwa 20 Stunden auf eine Temperatur von 880° C geglüht wurden. Danach wurden die Stücke um 2,5 bis 3% gereckt und dann wieder während etwa 60 Stunden auf 880° C geglüht, wobei die Rekristallisation auftrat. In den günstigen Fällen wurden dabei Kristalle von 10 bis 15 cm erhalten. Um einen einzelnen Kristall ohne Deformation herauszupräparieren, wurde auf ungefähr 1 cm Abstand von jedem Ende des Kristalls der Draht mit großer Vorsicht durchgesägt, wodurch man also ein Drahtstück erhielt, das aus einem großen Kristall mit an beiden Enden einem anderen Kristall von ungefähr 1 cm Länge bestand. Diese beiden Enden wurden nun mit Salpetersäure entfernt. Auf diese Weise

* G. J. Sizoo, ZS. f. Phys. **51**, 557, 1928; **53**, 449, 1929.
** P. Weiss, Journ. de phys. (3) **5**, 442, 1896.

wurde eine Deformation des großen Kristalls vermieden, während zu gleicher Zeit seine Enden die Form einer abgerundeten Spitze erhielten, wodurch für den ganzen Kristall die Ellipsoidform wenigstens einigermaßen angenähert wurde. Das Volumen der Kristalle wurde durch Wägung bestimmt, wobei für die spezifische Dichte der durch besondere Messung bestimmte Wert von 7,86 benutzt wurde.

Für die Bestimmung der Orientierung wurde sowohl die röntgenographische als auch die goniometrische Methode angewandt. Die Röntgenaufnahmen wurden von Dr. W. G. Burgers nach der Debye-Scherrer-Methode mit rotierendem Kristall gemacht. Auch an dieser Stelle möchte ich ihm dafür herzlich danken. Für die goniometrische Methode wurde ein Zweikreis-Reflexionsgoniometer gebraucht. Der Kristall wurde mittels eines speziellen Kristallhalters, der eine Drehung des Kristalls sowohl um seine eigene Achse als um eine senkrecht darauf stehende Achse zuließ, so eingestellt, daß eine seiner Reflexionsflächen mit dem Vertikalkreis des Instruments parallel war. Dieser Kristallhalter trägt einen kleinen Spiegel, der genau senkrecht zur Längsachse des Kristalls steht. Man sucht nun durch Drehen des Vertikalkreises alle Reflexionsflächen des Kristalls auf und bestimmt auch den Stand des Goniometers, in welchem die Reflexion auf das Spiegelchen im Fernrohr wahrgenommen wird. Weil die Ablesungen des Goniometers unmittelbar übereinstimmen mit den Koordinaten der Kristallflächen auf der stereographischen Projektion, welche die zum Vertikalkreis parallele Kristallfläche als Projektionsebene hat, so kann mit Hilfe davon diese Fläche leicht bestimmt werden. Man braucht nun nur noch die Projektion des Spiegelchens, d. h. der auf die Längsachse des Kristalls senkrechten Ebene, in die stereographische Projektion einzuzeichnen, um die Winkel zwischen der Längsachse und den kristallographischen Achsen aus der Projektion ablesen zu können. Für Eisen ist diese Methode äußerst einfach, weil sich aus den Messungen ergab, daß nur die (100)-Flächen reflektierten *. Auch bei anderen Metallen, wo das nicht der Fall ist, ist die Methode leicht anzuwenden, wenn die Reflexionsflächen bekannt sind **. Für sechs Eisenkristalle wurde die Orientierung sowohl röntgenographisch als goniometrisch bestimmt. Die nach den beiden Methoden gemessenen Winkel stimmten auf 1 bis 2° überein.

---

* Vgl. auch H. H. Potter und W. Sucksmith, Nature **119**, 924, 1927.

** Die beschriebene Methode wurde vom Verfasser im Leidener Laboratorium in Zusammenwirkung mit W. J. de Haas mit gutem Erfolg für die Orientierungsbestimmung von Zinnkristallen ausgearbeitet.

§ 3. Die magnetischen Meßmethoden. Für die Bestimmung der genauen Form der Magnetisierungskurve kommt an erster Stelle die magnetometrische Methode in Betracht. Dabei kann nämlich ohne Schwierigkeit eine sehr große Anzahl Punkte gemessen werden, während auch die Feldänderungsgeschwindigkeit willkürlich klein gemacht werden kann. Es wurde ein störungsfreies Magnetometer nach Kohlrausch und Holborn* benutzt. Die beiden Spulen hatten außerhalb der Wicklung, durch welche der Magnetisierungsstrom gesandt wurde, noch zwei Wicklungen, wovon die eine für die Kompensierung des Erdfeldes, die andere für die Anbringung des entmagnetisierenden Wechselfeldes diente. Mit dem Magnetometer wurde immer die Magnetisierung untersucht bis zu einem äußeren Felde von 141,2 Gauß, was einem Magnetisierungsstrom von 1,50 Amp. entsprach. Der weitere Teil der Magnetisierungskurve wurde dann nach der ballistischen Kommutierungsmethode bestimmt. Dabei wurde eine Sekundärspule benutzt, die aus einer einzigen Lage umsponnenen Drahtes bestand, welche auf ein dünnes Glasrohr von 1 mm innerem Durchmesser gewickelt war. Diese Spule hatte dieselbe Länge wie der Kristall, so daß der mittlere Wert der Magnetisierung über die ganze Länge des Kristalls bestimmt wurde, wie das auch bei der magnetometrischen Methode der Fall war. Für dieselben Werte des äußeren Feldes wurden nach den beiden Methoden, natürlich nur im Gebiete wo die Hysterese sich nicht mehr bemerkbar macht, Magnetisierungswerte erhalten, welche mit einer Genauigkeit von 2 oder 3% übereinstimmten. Obwohl die Messungen an sich eine viel größere Genauigkeit gestatten, so ist eine bessere Übereinstimmung zwischen beiden Methoden nicht zu erwarten. Die Ungenauigkeit in der Bestimmung der mittleren Durchmesser genügt schon, um einen Fehler von 2 bis 3% in dem Resultat zu erklären. Um die zwei Teile der Magnetisierungskurve genau aneinander anschließen zu können, wurde immer für den Wert der Magnetisierung bei einem äußeren Felde von 141,2 Gauß der Mittelwert der beiden Methoden als richtig angenommen. An alle anderen Werte wurde dann die entsprechende kleine Korrektion angebracht, was natürlich auf die Gestalt der Kurven gar keinen Einfluß hatte.

In einigen Fällen war es auch notwendig, die Hystereseschleife für kleine Feldstärken nach der ballistischen additiven Methode zu bestimmen. Der Magnetisierungsstrom wurde dabei einer Batterie von sechs Akkumulatoren entnommen, wovon der erste mit einem Potentiometer verbunden

* F. Kohlrausch und L. Holborn, Ann. d. Phys. **10**, 587, 1903.

war, das aus sechs in Serie geschalteten gleichen Widerständen bestand. Dadurch war es möglich, mittels eines Schalters mit elf Kontakten die Spannung in ebensoviel Stufen, nämlich sechs von je 0,33 und fünf von 2 Volt, von 0 bis 12 Volt zu ändern.

Für die Entmagnetisierung und bei der Messung der idealen Kurve wurde ein Entmagnetisierungsapparat nach Gumlich und Rogowski* benutzt. Der Entmagnetisierungsprozeß, der vor jeder Messung einer Magnetisierungskurve angewandt wurde, ergab zu gleicher Zeit ein einfaches Mittel, um die Kompensierung des Erdfeldes genau zu kontrollieren. Ist nämlich das kompensierende Feld zu klein, so entsteht beim Anwenden des Entmagnetisierungsverfahrens wegen des hohen Wertes der idealen Anfangspermeabilität eine Magnetisierung in der Richtung des Erdfeldes.

Tabelle 1.

N = Entmagnetisierungskoeffizient eines Ellipsoids mit demselben Formfaktor wie der Kristall.
α, β = Winkel der Längsachse des Kristalls mit zwei tetragonalen Achsen.
$(I_r)_I$ = Remanenz bei Anwendung des Entmagnetisierungskoeffizienten N.
$(I_r)_{II}$ = Remanenz bei Anwendung der experimentellen Scherungskurven.
H_c = Koerzitivkraft.

Gruppe	Kristall	Länge cm	Durchmesser mm	Formfaktor	N	α	β	$(I_r)_I$	$(I_r)_{II}$	H_c
I	4	10,95	0,840	130	0,00340	30	62	330	—	0,38
	3	11,5	0,892	129	0,00344	30	64	340	—	0,40
	5	8,2	0,838	98	0,00560	31	60	220	350	0,34
	6	6,64	0,938	70,8	0,00988	28	65	200	—	0,36
II	1	13,6	0,906	150	0,00260	29	68	840	—	0,30
	9	7,5	0,798	94	0,00600	29	69	400	700	0,35
III	10	7,2	0,783	92	0,00620	49	89	250	—	0,35
	13	5,30	0,737	72	0,0097	50	84	—	—	—
	14	4,97	0,700	71	0,0098	45	87	150	400	0,29
	11	4,93	0,736	67	0,0108	43	90	—	—	—
	16	5,19	0,964	53,9	0,0159	50	87	100	400	0,32
	15	4,42	0,961	46,4	0,0208	50	89	60	300	0,30
	20	3,86	0,955	40,4	0,0263	47	90	170	—	0,42
IV	17	6,53	0,800	81,6	0,0078	32	87	100	—	0,46
	12	4,64	0,590	79	0,0090	36	86	—	—	—
	7	4,95	0,706	70,1	0,0100	37	90	—	—	—
	21	5,26	0,950	55,4	0,0152	37	89	150	350	0,46
	19	4,05	0,965	41,9	0,0248	33	88	70	—	0,46
V	2	10,5	0,883	119	0,00396	23	85	300	—	0,28
	8	4,32	0,545	83	0,0075	50	52	—	—	—
	18	4,62	0,816	56,5	0,0147	14	84	100	—	0,41

* W. Gumlich und W. Rogowski, Ann. d. Phys. **34**, 235, 1911.

Ist es zu groß, so entsteht eine Magnetisierung in der entgegengesetzten Richtung. Durch Interpolation findet man daraus sehr leicht den Wert des Stromes, welcher genau das Erdfeld kompensiert.

§ 4. Die Messungen. Tabelle 1 enthält eine Übersicht über alle Kristalle, deren Magnetisierungsdiagramme bestimmt sind. Es sind darin auch die Entmagnetisierungskoeffizienten aufgenommen, welche sich ergeben, wenn der Kristall als ein Ellipsoid von demselben Formfaktor (Länge : Durchmesser) betrachtet wird. Die Kristalle, welche ungefähr dieselbe Orientierung hatten, sind in der Tabelle zu einer Gruppe zusammengefaßt. Bei den Kristallen der Gruppe I hat die Längsachse des Kristalls eine Richtung, die mit keiner der kristallographisch ausgezeichneten Richtungen übereinstimmt. Bei Gruppe II liegt die Längsachse ungefähr in der (110)-Fläche und fällt nahezu mit der [113]-Richtung zusammen. Gruppe III umfaßt die Kristalle, deren Achse beinahe oder genau die Richtung der digonalen Achse hatte. Bei den Kristallen der Gruppe IV liegt die Achse ungefähr in der (100)-Fläche, zwischen der tetragonalen und digonalen Achse. Die Kristalle der letzten Gruppe haben eine verschiedene Orientierung. Es wurde leider kein einziger großer tetragonal orientierter Kristall gefunden. In Fig. 1 sind die Orientierungen der Kristalle in stereographischer Projektion angegeben. Die Punkte stellen die Projektionen der auf die Längsachse des Kristalls senkrecht stehenden Ebene dar*.

An erster Stelle war es notwendig festzustellen, ob bei diesen langen Kristallen die Magnetisierung über den ganzen Kristall als homogen betrachtet werden durfte. Es wurde dazu von sechs Kristallen die Magnetisierungskurve nach der ballistischen additiven Methode bestimmt, und zwar das eine Mal mit einer Sekundärspule, die ebenso lang war wie der Kristall selbst, das andere Mal mit einer kleinen Spule von etwa 1 cm Länge, welche in der Mitte des Kristalls angebracht war. Schließlich wurde von denselben Kristallen die Kurve auch magnetometrisch aufgenommen.

Während nun die nach der ersten und letzten Methode gemessenen Kurven gut übereinstimmten, wurden bei der zweiten Methode bei den kleineren Feldstärken (bis etwa 50 Gauß) Induktionswerte gefunden, welche um 20 bis 30% höher lagen. Bei den höheren Feldstärken ergab auch die zweite Methode übereinstimmende Werte. Die Magnetisierung ist also bei den kleineren Feldstärken selbst bei diesen langen Kristallen

* Von den Kristallen 10, 15, 16, 19, 20, 21 sind die Projektionen deutlichkeitshalber weggelassen, weil sie genau oder beinahe mit denjenigen von anderen Kristallen zusammenfielen.

noch nicht homogen. Dieselben Messungen wurden mit einigen polykristallinen Drähten von ungefähr demselben Formfaktor angestellt, wobei dasselbe Resultat erhalten wurde.

Als Beispiel sind in Fig. 2 die ungescherten Kurven gezeichnet, welche an Kristall 1 nach der magnetometrischen und nach der ballistischen

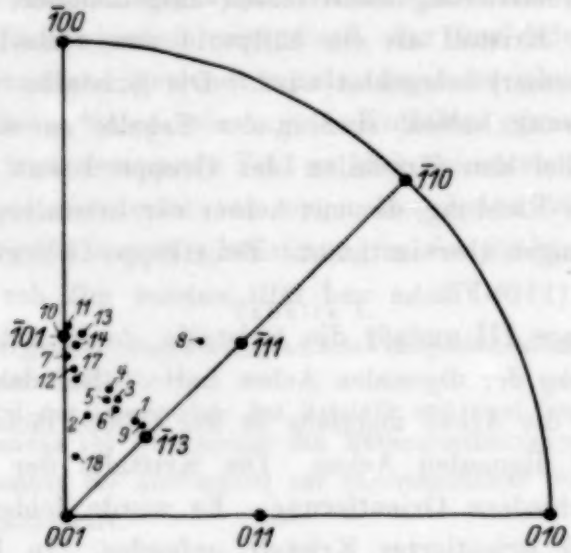


Fig. 1. Lage der Längsachse der Kristalle in stereographischer Projektion.

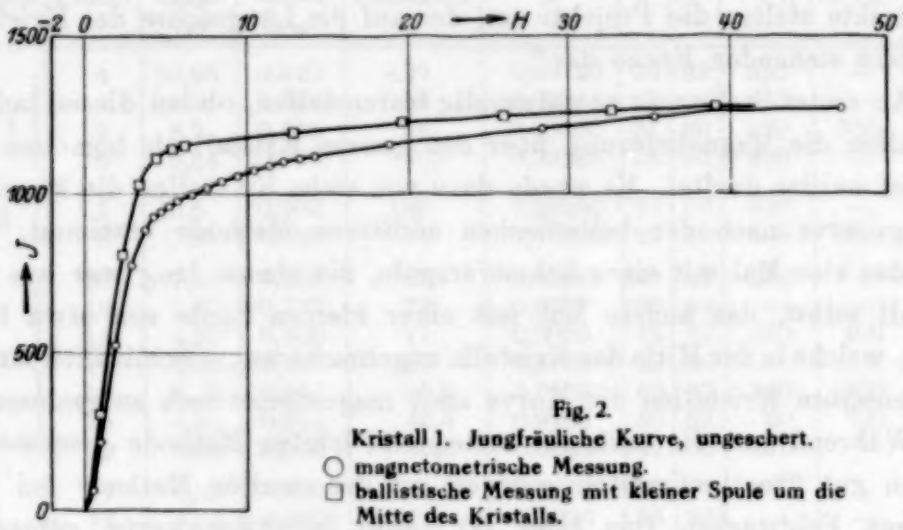


Fig. 2.
Kristall 1. Jungfräuliche Kurve, ungeschert.
○ magnetometrische Messung.
□ ballistische Messung mit kleiner Spule um die Mitte des Kristalls.

Methode mit kleiner Spule gemessen wurden. Die magnetometrische Methode gibt also im Gebiete der kleinen Feldstärken die Mittelwerte der Magnetisierung über die ganze Länge des Kristalls. Daraus folgt, daß es äußerst schwierig, ja fast unmöglich ist, durch Messungen an freien drahtförmigen Kristallen den wahren Zusammenhang zwischen Feldstärke und Induktion auch für kleine Feldstärken zu ermitteln. Dies trifft um

so mehr zu, als bei Kristallen, welche ihre Längsachse nicht in der Richtung einer der kristallographischen Hauptachsen haben, die Induktion nicht mit der Richtung des Feldes zusammenfällt, so daß nur die Komponente der Magnetisierung in der Richtung des Feldes gemessen wird.

Es können aber die Messungen auch ohne absolute Auswertung eine Antwort geben auf die Fragen nach der Anwesenheit von Hysterese und nach der Realität der Knicke. Wenn nämlich das wahre Magnetisierungsdiagramm überhaupt keine Hysterese und keine Knicke aufweisen würde, so würden diese beiden Erscheinungen auch bei den magnetometrischen Messungen nicht gefunden werden können. Ist das aber, wie unten gezeigt werden soll, wohl der Fall, so folgt daraus umgekehrt, daß zu den Eigenschaften der Einkristalle sowohl die Hysterese als die geknickte Magnetisierungskurve gehört.

Wir werden darum bei der Besprechung der Messungen uns an erster Stelle auf die ungescherten Kurven beschränken, um erst danach die Scherung der Kurven und damit die Frage nach dem wahren Wert der Remanenz besonders zu behandeln.

§ 5. Die Messungen (Fortsetzung). a) Gruppe I. Die Kristalle 3, 4, 5 und 6 haben, wie aus der Tabelle 1 folgt, nahezu dieselbe Orientierung. Die Richtung der Längsachse stimmt nicht mit einer der kristallographisch wichtigen Richtungen überein. Die Kristalle 3 und 4 hatten überdies auch fast dieselben Abmessungen und somit denselben Formfaktor. Es ergab sich hier also eine Gelegenheit, die Reproduzierbarkeit der Messungen nicht nur an einem Kristall, sondern an zwei verschiedenen Kristallen zu kontrollieren. Die (ungescherten) Magnetisierungskurven der beiden Kristalle sind numerisch in der Tabelle 2 und zeichnerisch in Fig. 3 und 4 dargestellt. Es sind, der Einfachheit halber, nur die jungfräuliche und die absteigende Kurve angegeben. Es stimmen die Kurven für die beiden Kristalle in der Tat fast so gut überein, wie man erwarten darf, womit bewiesen ist, daß keine zufälligen Umstände die Resultate weitgehend beeinflußten.

Die jungfräuliche Kurve zeigte in beiden Fällen einige deutliche plötzliche Richtungsänderungen oder Knicke. In dem Einsatz in den Fig. 3 und 4 ist für jeden Kristall ein Teil der Kurve, in dem die Knicke vorkommen, in größerem Maßstab gezeichnet*. Die Teile zwischen den

* Anmerkung bei der Korrektur. Durch die verkleinerte Reproduktion beim Druck sind die Knicke leider nicht mehr scharf zu erkennen. Man könnte aus den Figuren vielleicht sogar schließen, daß die gefundenen Knicke nicht reell sind, sondern daß sie nur durch die zufälligen Beobachtungsfehler vorgetäuscht

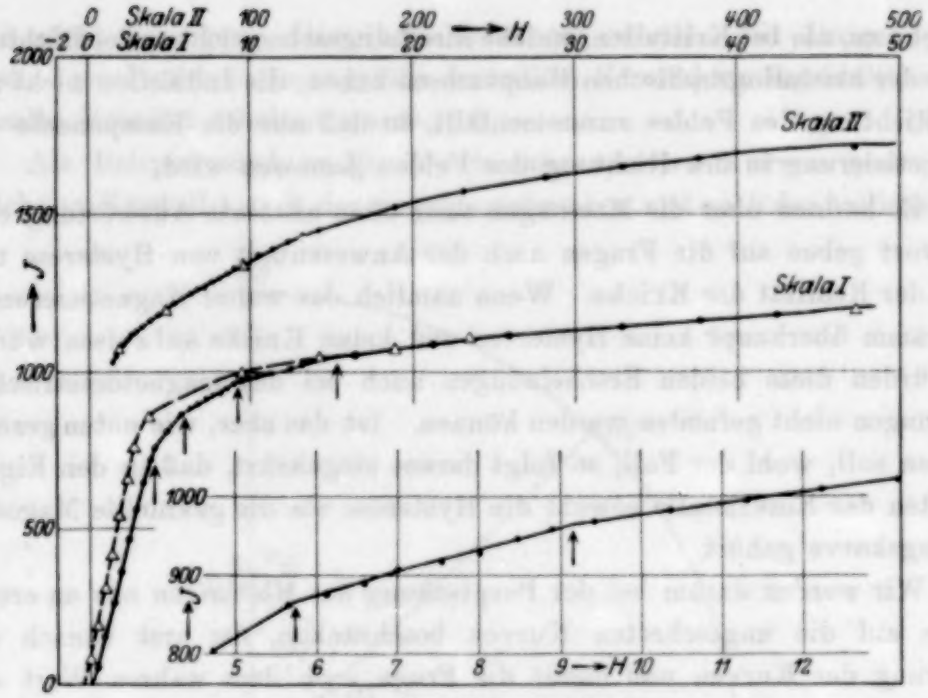


Fig. 3. Kristall 3, ungeschert.
• jungfräuliche Kurve. Δ absteigender Hystereseast.

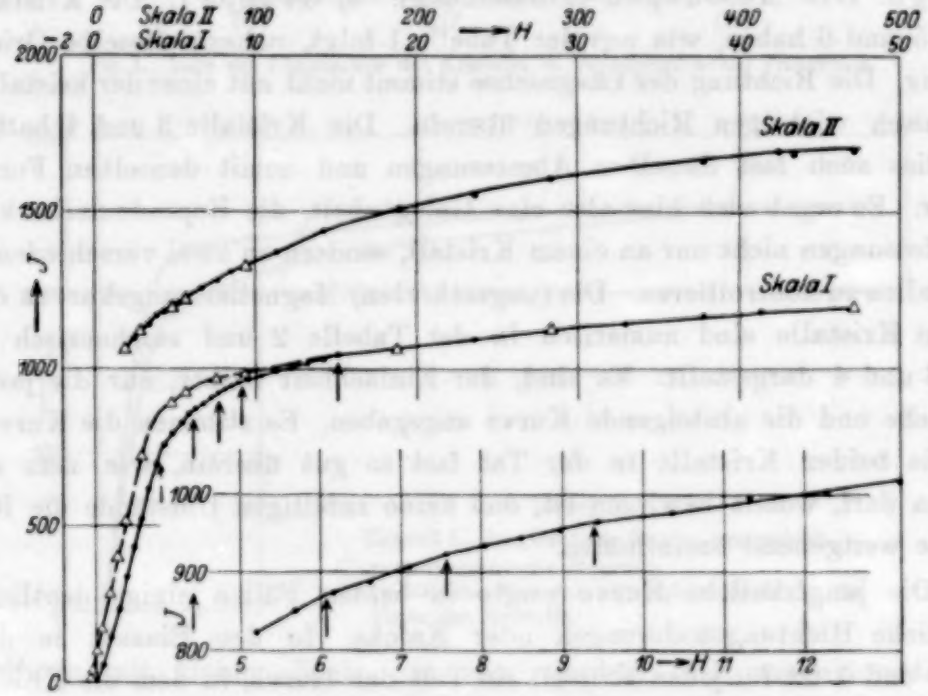


Fig. 4. Kristall 4, ungeschert.
• jungfräuliche Kurve. Δ absteigender Hystereseast.

werden. Anfänglich war auch ich dieser Meinung. Weil es sich aber bei den vielen Kurven immer wieder zeigte, daß sie sich im Knie mit sehr großer Annäherung durch geknickte Geraden darstellen ließen, so habe ich schließlich an der Realität der Knicke nicht mehr zweifeln können.

Tabelle 2. Ungescherte Magnetisierungskurven.

Scheinbare Feldstärke Gauß	Magnetisierung (Gauß)					
	Kristall 3	Kristall 4	Kristall 1	Kristall 9	Kristall 10	Kristall 14
0,472	51,8	50,8	68	—	—	—
0,943	151	142	197	94,6	76,1	67,6
1,415	264	231	351	—	—	—
1,886	362	335	505	206	209	135
2,358	462	431	640	—	—	—
2,829	558	520	751	344	314	210
3,300	645	615	820	—	—	—
3,772	722	695	862	447	438	304
4,244	—	755	905	—	—	—
4,715	806	796	925	585	533	372
5,186	—	824	942	—	—	—
5,658	863	856	960	688	645	447
6,130	876	873	—	—	—	—
6,601	890	890	973	774	723	515
7,073	908	908	—	—	—	—
7,544	919	923	998	843	809	603
8,016	929	934	—	—	—	—
8,487	947	944	1020	886	885	677
8,958	959	954	—	—	—	—
9,430	967	964	1040	904	933	745
10,37	982	976	1051	923	960	813
11,31	996	994	1062	—	989	864
12,26	1010	1005	1075	964	1007	905
13,20	1020	1018	1088	977	1026	918
14,14	1030	1026	1095	990	1053	949
16,49	1050	—	—	—	—	—
18,85	1070	1065	1130	1040	1120	1048
21,20	1086	—	—	—	—	—
23,58	1100	1099	—	—	—	—
25,96	1115	—	—	—	—	—
28,29	1123	1125	1175	1100	1197	1133
33,00	1142	1146	—	—	—	—
37,72	1160	1167	1218	1149	1252	1182
42,44	1180	1184	—	—	—	—
47,15	1200	1197	1238	1185	1291	1217
51,86	1220	1212	—	—	—	—
56,58	1230	1227	1273	1220	1320	1250
61,30	1248	—	—	—	—	—
66,00	1260	1258	1280	1254	1350	1284
70,80	1265	—	—	—	—	—
75,44	1283	1283	1322	1271	1369	1312
80,10	1298	—	—	—	—	—
84,87	1311	1309	1332	1307	1387	1331
89,58	1330	—	—	—	—	—
94,30	1345	1333	1372	1322	1407	1335
103,7	1370	—	—	1340	1425	1353
113,0	1388	1369	1412	1374	1435	1370
122,5	1409	—	—	1382	1443	1387
132,0	1433	—	—	1400	1457	1407
141,2	1449	1440	1478	1417	1467	1420
188,6	1520	1510	1568	1483	1492	1457
235,8	1570	1552	1642	—	—	—

Scheinbare Feldstärke Gauß	Magnetisierung (Gauß)					
	Kristall 3	Kristall 4	Kristall 1	Kristall 9	Kristall 10	Kristall 14
282,9	1615	1606	1690	1641	1562	1543
330	1650	1640	—	1690	1600	1585
377	1674	1665	1710	1700	1642	1598
424	—	1690	—	1715	1678	1620
472	1710	1695	—	1710	1709	1649
566	1715	1715	1710	1730	1750	1700
943	1730	1720	—	—	—	—
141,2	1449	1440	1478	1417	1467	1420
94,30	1340	1328	1378	1312	—	1335
56,58	—	1232	—	—	—	—
47,15	1208	1196	1242	1193	1296	1217
28,29	—	1127	—	1108	1218	—
23,58	1113	—	1188	—	—	—
18,85	1076	1070	1162	1048	1150	1055
14,14	1040	—	1125	1010	1092	990
9,430	995	985	1076	946	1013	810
8,487	—	—	—	—	—	745
7,544	—	969	—	895	941	660
7,073	—	—	1040	—	—	—
6,601	—	—	—	—	856	576
5,658	—	924	—	792	741	507
4,715	—	889	980	685	647	423
3,772	852	—	—	577	533	338
2,829	759	715	—	438	409	270
2,358	661	—	856	—	—	—
1,886	544	505	—	309	285	169
1,412	422	396	560	—	—	—
0,943	309	284	406	180	171	101
0,472	192	174	258	137	95	—
0,1886	—	117	—	—	—	—
0,000	89,5	91	117	60	57	27

Knicken können in sehr großer Annäherung als gerade Linien betrachtet werden. Um das näher zu erörtern, wurde für jeden „geradlinigen" Teil eine lineare Formel aufgestellt. Aus den Abweichungen zwischen den mit diesen Formeln berechneten Magnetisierungswerten und den gemessenen geht die Realität der Knicke unzweifelhaft hervor. Für Kristall 4 sind die Resultate dieser Berechnungen in Tabelle 3 angegeben. Die Knickpunkte wurden berechnet als die Schnittpunkte der durch die Formeln dargestellten geraden Linien. Sie sind in den Figuren durch Pfeile angegeben.

Für Kristall 3 liegen die Knicke bei Magnetisierungswerten von 750, 868, 962 und 1040, für Kristall 4 bei 750, 854, 921, 968 und 1045. Mit Ausnahme des Knickes bei dem Magnetisierungswert 921, welcher beim Kristall 3 nicht wahrgenommen wurde, ist die Übereinstimmung zwischen den beiden Kristallen vollkommen befriedigend.

Tabelle 3. Kristall 4.

H = scheinbare Feldstärke.
$I_{gem.}$ = gemessene Magnetisierungsintensität.
$I_{I} = 67{,}79\,H + 472{,}4.$
$I_{II} = 38{,}13\,H + 638{,}3.$
$I_{III} = 21{,}23\,H + 763{,}8.$
$I_{IV} = 13{,}24\,H + 840{,}7.$

H	$I_{gem.}$	I_I	$I_I - I_{gem.}$	I_{II}	$I_{II} - I_{gem.}$	I_{III}	$I_{III} - I_{gem.}$	I_{IV}	$I_{IV} - I_{gem.}$
3,300	615	696	+ 81	—	—	—	—	—	—
3,772	695	728	+ 33	—	—	—	—	—	—
4,244	755	760	+ 5	—	—	—	—	—	—
4,715	796	792	− 4	818	22	—	—	—	—
5,186	824	824	0	836	12	—	—	—	—
5,658	856	856	0	854	− 2	—	—	—	—
6,130	873	888	+ 15	872	− 1	—	—	—	—
6,601	890	920	+ 30	890	− 0	904	+ 14	—	—
7,073	908	—	—	908	− 0	914	+ 6	—	—
7,544	923	—	—	926	+ 3	924	+ 1	—	—
8,016	934	—	—	944	+ 10	934	0	—	—
8,487	944	—	—	962	+ 18	944	0	953	+ 9
8,958	954	—	—	—	—	954	0	959	+ 5
9,430	964	—	—	—	—	964	0	964	0
10,373	976	—	—	—	—	984	+ 8	978	+ 2
11,31	994	—	—	—	—	1004	+ 10	990	− 4
12,26	1005	—	—	—	—	—	—	1003	− 2
13,20	1018	—	—	—	—	—	—	1016	− 2
14,12	1026	—	—	—	—	—	—	1028	+ 2
18,86	1065	—	—	—	—	—	—	1090	+ 25
23,58	1099	—	—	—	—	—	—	1153	+ 54

Die Hysterese war ebenfalls in beiden Fällen für die absteigenden Kurven sehr deutlich wahrnehmbar, aber nur im Gebiete der kleinen Feldstärken. Der Punkt, wo die niedergehende Kurve von der jungfräulichen Kurve abzuweichen beginnt, fällt mit dem letzten Knicke ($I = 1045$) zusammen. Oberhalb dieses Punktes ist keine oder jedenfalls nur eine äußerst geringe Hysterese vorhanden, d. h. die Magnetisierung verläuft von diesem Punkt an vollkommen oder jedenfalls nahezu reversibel. Die niedergehende Kurve bildet in diesem Punkt die kontinuierliche Fortsetzung des reversibelen Teiles der Magnetisierungskurve.

Was den aufsteigenden Hystereseast betrifft, so konnte nur für kleine Magnetisierungsintensitäten (I kleiner als etwa 100) eine Abweichung von

der jungfräulichen Kurve festgestellt werden. Für den größten Teil fällt sie vollkommen, jedenfalls innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Messung, mit der jungfräulichen Kurve zusammen*.

Mit den übrigen Kristallen dieser Gruppe wurden genau dieselben Resultate erhalten. Die Knickpunkte lagen auch hier bei ungefähr denselben Magnetisierungswerten, aber, wegen des verschiedenen Wertes des Formfaktors, bei anderen Werten der Feldstärken.

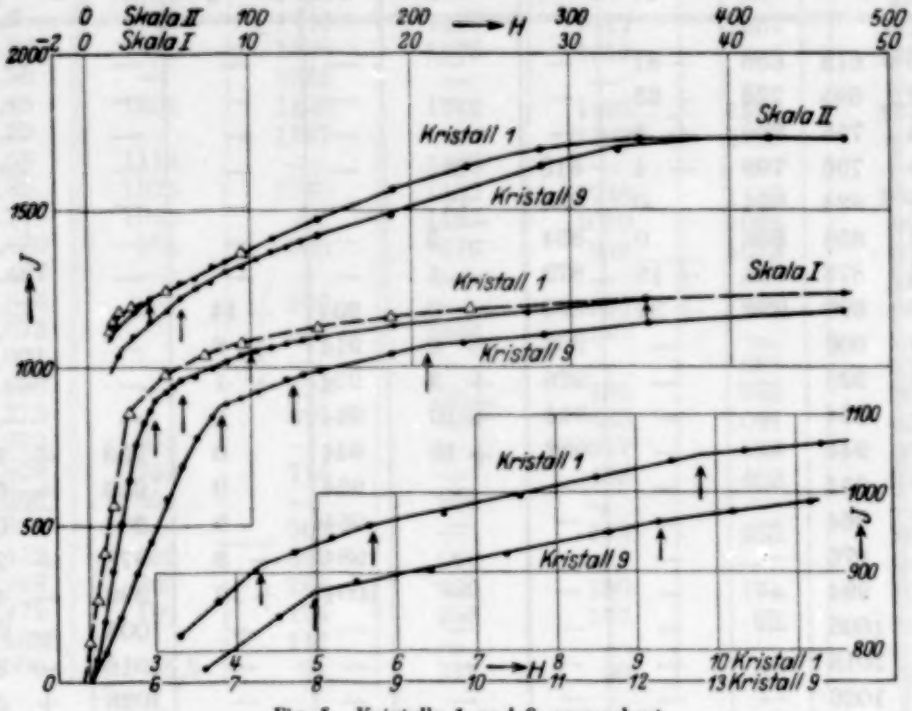


Fig. 5. Kristalle 1 und 9, ungeschert.
• jungfräuliche Kurve, Kristall 1 und 9. △ absteigender Hystereseast, Kristall 1.

b) Gruppe II. Die Kristalle 1 und 9 haben ihre Längsachse ungefähr in der [113]-Richtung. Die Resultate der Messung sind numerisch in Tabelle 2 und in Kurvenform in Fig. 5 angegeben. Kristall 1 zeigt deutliche Knicke bei $I = 900$, 965, 1050 und 1220. Bei Kristall 9 wird ein Knick wahrgenommen bei $I = 875$ und weniger deutlich bei $I = 962$, 1075 und 1220. Für die Hysterese gilt dasselbe wie bei den Kristallen der ersten Gruppe. In der Figur ist vom Kristall 9 deutlichkeitshalber nur die jungfräuliche Kurve gezeichnet.

c) Gruppe III. Bei den Kristallen 10, 11, 13, 14 fällt die Achse genau oder beinahe mit der digonalen Achse zusammen. Von 10 und 14

* Bekanntlich liegt auch im Magnetisierungsdiagramm von polykristallinem Material die jungfräuliche Kurve dem aufsteigenden Hystereseast sehr viel näher als dem absteigenden Ast.

sind die Kurven in Tabelle 2 und Fig. 6 dargestellt. Beim Kristall 10 wurden Knicke wahrgenommen bei $I = 960$ und 1160, beim Kristall 14 bei $I = 890$ und 1080. Die geringe Anzahl der Knicke wird wohl mit der einfachen Orientierung des Kristalls zusammenhängen. Die Hysterese ist wieder unterhalb des letzten Knickes vorhanden.

d) Die übrigen Kristalle. Ohne eine einzige Ausnahme wurde bei allen Kristallen die Anwesenheit sowohl der Knicke als auch der Hysterese unterhalb des letzten Knickes bestätigt gefunden.

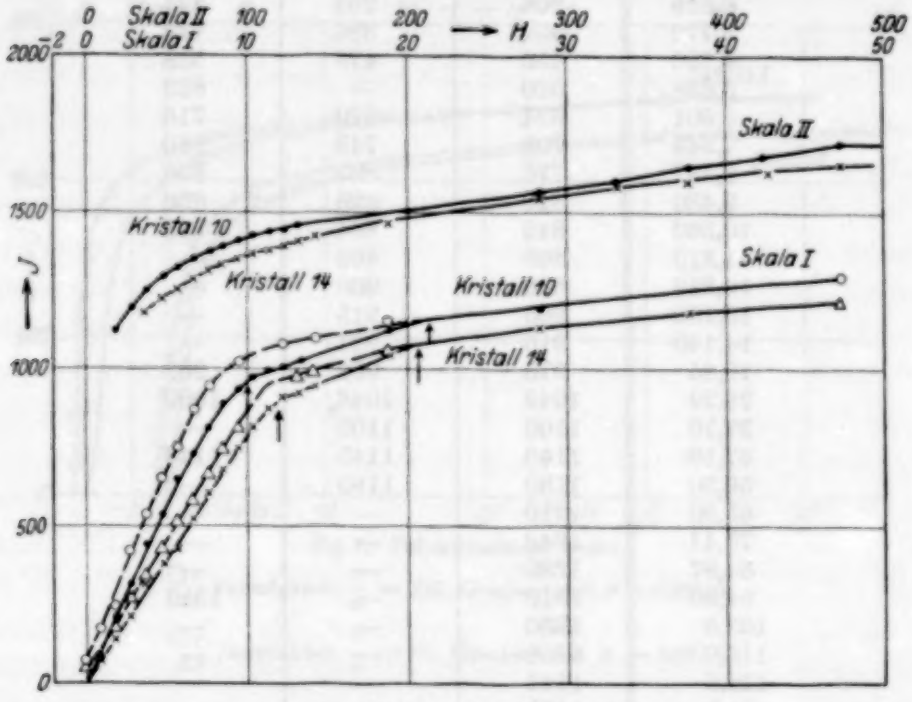


Fig. 6. Kristall 10 und 14, ungeschert.
• jungfräuliche Kurve, Kristall 10. ○ absteigender Hystereseast, Kristall 10.
× junfräuliche Kurve, Kristall 14. △ absteigender Hystereseast, Kristall 14.

e) Die ideale Kurve. Es wurde von mehreren Kristallen die ideale Kurve nach der von Steinhaus und Gumlich* angegebenen Methode gemessen. Dabei wird bei jedem Wert des Feldes das Entmagnetisierungsverfahren angewandt, wodurch die Induktion aber nicht abnimmt, sondern gerade durch Anwesenheit des konstanten Feldes einen höheren Wert erlangt. Die ideale Kurve lag immer zwischen der jungfräulichen Kurve und dem absteigenden Hystereseast. Auf den reversiblen Teil der Kurve oberhalb des letzten Knickes hatte die Idealisierung keinen Einfluß mehr, wie auch zu erwarten war. In Tabelle 4

* W. Steinhaus und E. Gumlich, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 369, 1915.

Tabelle 4. Kristall 6.

H = scheinbare Feldstärke.
I_I = Magnetisierungsintensität für die jungfräuliche Kurve.
I_{II} = Magnetisierungsintensität für die ideale Kurve.
I_{III} = Magnetisierungsintensität für den absteigenden Hystereseast.

H	I_I	I_{II}	I_{III}
0	0	0	51,6
0,943	73,5	101	150
1,886	174	202	236
2,829	268	293	341
3,772	364	386	433
4,720	455	478	528
5,658	520	—	623
6,601	624	670	718
7,544	708	745	810
8,487	776	805	848
9,430	810	828	866
10,360	842	864	886
11,310	869	882	—
12,259	886	900	—
13,190	905	915	—
14,140	915	921	—
18,85	978	982	995
28,29	1042	1048	1060
37,70	1103	1102	—
47,10	1145	1145	1146
56,50	1180	1180	—
65,90	1210	—	—
75,44	1248	—	—
84,87	1280	—	—
94,30	1310	—	1312
103,6	1330	—	—
113,0	1358	—	—
122,5	1391	—	—
131,9	1411	—	—
141,2	1440	1440	1440

ist für Kristall 6 die Messung der gewöhnlichen und der idealen Kurve wiedergegeben.

f) Die Koerzitivkraft. In Tabelle 1 sind auch die Koerzitivkräfte der Kristalle angegeben. Sie liegen zwischen 0,28 und 0,46 Gauß. Eine vollkommene Übereinstimmung zwischen den Kristallen derselben Orientierung ist nur in Gruppe IV vorhanden. Die Unterschiede innerhalb der anderen Gruppen werden wohl auf eine geringe mechanische Beanspruchung der Kristalle zurückzuführen sein, welche bei den Messungen niemals vollkommen zu vermeiden ist. Obwohl eine Abhängigkeit der Koerzitivkraft von der Orientierung des Kristalls als wahrscheinlich betrachtet werden darf, sind die vorhandenen Meßergebnisse nicht zureichend, um über diese Abhängigkeit etwas Näheres auszusagen.

§ 6. Die Scherung der Magnetisierungskurven. Ein erster Versuch zur absoluten Auswertung der Messungen wurde gemacht, indem für alle Kristalle die wahre Magnetisierungskurve berechnet wurde mit Hilfe des Entmagnetisierungskoeffizienten, der für ein Ellipsoid mit demselben Formfaktor gelten würde. Aus diesen gescherten Magnetisierungskurven wurden die Remanenzwerte abgelesen, welche in Tabelle 1 in der neunten Spalte zusammengefaßt sind. Ohne Ausnahme hat die so bestimmte Remanenz einen von Null verschiedenen Wert. Die Werte va-

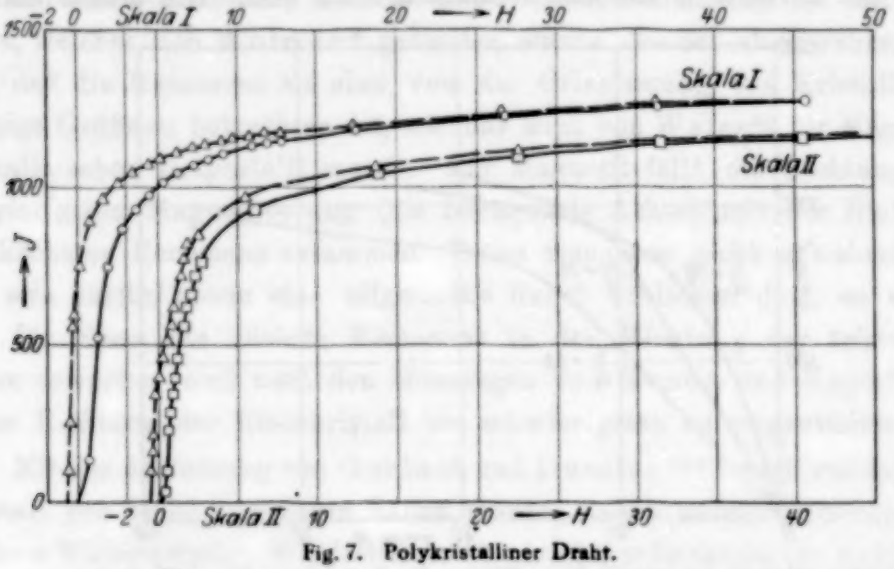


Fig. 7. Polykristalliner Draht.

○ △ } Formfaktor $\frac{l}{d} = 232$. Geschert mit $N = 0{,}00120$.

□ △ } Formfaktor $\frac{l}{d} = 59$. Geschert mit $N = 0{,}0137$.

riieren von 100 bis 850 I-Einheiten. Es zeigte sich aber auch, daß die angewandte Scherung nicht richtig sein konnte, weil bei Kristallen mit derselben Orientierung die Remanenzwerte um so geringer erschienen, je kleiner der Formfaktor des Kristalls war. Es wurde deshalb, um hierüber Klarheit zu bekommen, eine Anzahl Messungen angestellt sowohl mit Drähten als mit einem Ring aus polykristallinem elektrolytischen Eisen. Der Ring wurde ebenso wie die Drähte während ungefähr 40 Stunden im Vakuum geglüht. Aus der Messung der Hysteresekurve mit dem Ring ergab sich für die wahre Remanenz ein Wert von 750 I-Einheiten, was gut mit den Remanenzwerten übereinstimmt, welche bei der früheren Untersuchung mit demselben Material erhalten waren*. Danach wurden magnetometrisch die Magnetisierungskurven mit Drähten von demselben

* G. J. Sizoo, ZS. f. Phys. 51, 557, 1928.

Durchmesser (ungefähr 1 mm), aber verschiedener Länge gemessen, nämlich 20, 15, 10 und 5 cm. Diese Messungen wurden mit den Entmagnetisierungskoeffizienten der entsprechenden Ellipsoide geschert. Wenn diese Scherung richtig wäre, so würden die vier gescherten Kurven identisch sein. Das ist aber nicht der Fall, wie aus Fig. 7 ersichtlich ist, wo die gescherten Kurven von dem längsten und von dem kürzesten Draht gezeichnet sind. Während für den längsten Draht die Remanenz $I = 730$ gefunden wird, also in guter Übereinstimmung mit der Ringmessung, zeigt der kürzeste Draht eine Remanenz $I = 400$. Die beiden anderen

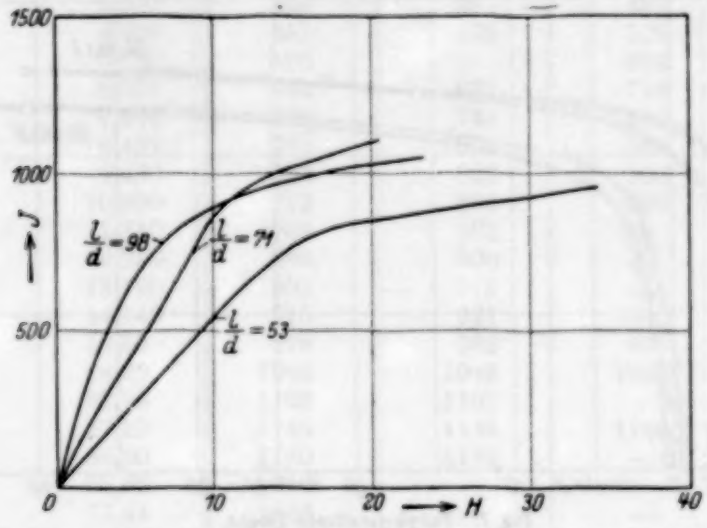


Fig. 8. Scherungskurven bei verschiedenen Werten des Formfaktors für runde Drähte mit einem Durchmesser von 0,9 mm.

Drähte gaben zwischenliegende Werte. Es war hiermit also wahrscheinlich gemacht, daß die kleinen Remanenzwerte, welche bei einigen Kristallen gefunden waren, jedenfalls zum Teil nur durch unrichtige Scherung vorgetäuscht waren, und es trat sogar die Frage auf, ob nicht die richtige Scherung bei allen Kristallen dieselbe Remanenz ergeben würde. Um diese Frage zu beantworten, wurde nun noch eine Anzahl Magnetisierungsdiagramme mit polykristallinen Drähten gemessen, deren Länge und Durchmesser so gewählt waren, daß das Verhältnis mit dem Formfaktor je eines Kristalls übereinstimmte. Der Durchmesser war immer, ebenso wie bei den Kristallen, ungefähr 0,9 mm. Durch Vergleich der jungfräulichen Kurven aus dieser Messung mit denjenigen der Ringmessung wurden die Scherungskurven bestimmt, welche zu den verschiedenen Formfaktoren gehören. In Fig. 8 sind für drei Werte des Formfaktors diese experimentell bestimmten Scherungskurven dargestellt. Zeichnet man eine solche Scherungskurve in das ungescherte Magnetisierungsdiagramm des ent-

sprechenden Kristalls ein, so gibt der Schnittpunkt des absteigenden Hystereseastes mit der Scherungskurve den Wert der wahren Remanenz. Die so bestimmten Werte sind in Tabelle 1 ebenfalls angegeben. Sie liegen alle höher als die nach der ersten Methode gefundenen Werte. Bei Kristall 9 wird, in Übereinstimmung mit Kristall 1, wo wegen des großen Formfaktors die erste Scherungsmethode schon genügend genau war, die Remanenz des polykristallinen Materials ungefähr erreicht. Bei den anderen Kristallen bleiben die Werte kleiner. Sie liegen hier ungefähr zwischen 300 und 400 *I*-Einheiten, was in guter Übereinstimmung ist mit dem Wert, welcher von Wolman* gefunden wurde. Es ist also wahrscheinlich, daß die Remanenz als eine von der Orientierung des Kristalls abhängige Größe zu betrachten ist, wie das auch von Weiss** für Magnetitkristalle schon festgestellt wurde. Für Magnetit fällt die Richtung der schwierigsten Magnetisierung (die tetragonale Achse) mit der Richtung der höchsten Remanenz zusammen. Wenn man, was nicht unwahrscheinlich sein dürfte, hierin eine allgemeine Regel erblicken darf, so würde man für Eisen die höchste Remanenz in der Richtung der trigonalen Achse erwarten, weil nach den Messungen von Honda und Kaya*** in dieser Richtung der Eisenkristall am schwierigsten zu magnetisieren ist.

Mit der Auffassung von Gerlach und Dussler****, nach welchen ein Kristall gar keine Remanenz haben würde, stehen unsere Messungen in starkem Widerspruch. Wie leicht durch unrichtige Scherung ein zu kleiner Wert der Remanenz vorgetäuscht werden kann, hat sich auch bei unseren Messungen gezeigt. Auf eine Störung der Messung durch zu große Feldänderungsgeschwindigkeit wurde sowohl von Wolman als vom Verfasser† schon früher hingewiesen. Es scheint nicht unmöglich, daß die äußerst geringen Remanenzwerte, welche allerdings auch nur in einigen Fällen von Gerlach und Dussler gefunden wurden, auf diese oder auf eine dieser beiden Fehlerquellen zurückzuführen sind. Daß die beschriebene

---

* W. Wolman, a. a. O. Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen erschien eine Arbeit von H. Gries und H. Esser, Arch. f. Elektrotechn. **22**, 145, 1929, welche nach derselben Methode wie Wolman die Hysteresekurven einer Anzahl Eiseneinkristalle gemessen haben. Diese Forscher finden ebenfalls deutliche Knickpunkte im Knie und Werte für die Koerzitivkraft und Remanenz, welche von derselben Größenordnung sind wie bei Vielkristallen. Dieses Resultat steht also mit unseren Ergebnissen in guter Übereinstimmung.

** P. Weiss, a. a. O.

*** K. Honda und S. Kaya, a. a. O.

**** W. Gerlach, ZS. f. Phys. **38**, 828, 1926; E. Dussler und W. Gerlach, ebenda **44**, 279, 1927.

† G. J. Sizoo, ZS. f. Phys. **51**, 557, 1928.

Scherungsmethode nicht genau genug war, um die Lage der Knicke in der wahren Magnetisierungskurve festzulegen, war zu erwarten. Insbesondere in der Nähe des Knies streuen die gescherten Meßpunkte zu viel, um die genaue Form der Kurve festlegen zu können. Es ist aber schon bemerkt, daß für die Feststellung der Realität der Knicke die Betrachtung der ungescherten Kurven genügt, weil sie darin nicht vorkommen können, wenn sie nicht auch in den wahren Magnetisierungskurven vorhanden sind. Es wurden denn auch bei den vielen Messungen mit polykristallinen Drähten niemals Knicke in den gemessenen Kurven gefunden.

Tabelle 5. Kristall 14.

I = Magnetisierungsintensität.
H_j = zu der ungescherten jungfräulichen Kurve gehörige Feldstärke.
H_n = zu dem ungescherten absteigenden Hystereseast gehörige Feldstärke.
H_s = auf derScherungskurve abgelesene Feldstärke des entmagnetisierenden Feldes.
$H_j - H_s$ = zu der jungfräulichen Kurve gehörige wahre Feldstärke.
$H_n - H_s$ = zu dem absteigenden Ast gehörige wahre Feldstärke.

I	H_j	H_n	H_s	$H_j - H_s$	$H_n - H_s$
100	1,40	0,80	1,10	0,30	— 0,30
200	2,65	2,10	2,20	0,45	— 0,10
300	3,90	3,20	3,20	0,70	0,00
400	5,15	4,45	4,45	0,70	0,00
500	6,40	5,60	5,60	0,80	0,00
600	7,65	6,80	6,70	0,95	0,10
700	8,90	8,00	7,90	1,00	0,10
800	10,25	9,20	9,00	1,25	0,20
900	12,00	10,65	10,20	1,80	0,45
1000	16,75	14,50	13,80	2,95	0,70
1100	23,00	23,00	20,00	3,00	3,00
1150	31,60	31,60	23,60	8,00	8,00
1200	42,00	42,00	28,00	14,00	14,00

Zum quantitativen Vergleich mit Messungen von anderen Autoren eignen sich die Magnetisierungskurven der digonal orientierten Kristalle, weil diese sowohl von Gerlach und Dussler wie von Honda und Kaya und vom Verfasser gemessen wurden. In Tabelle 5 sind für Kristall 14 die Werte der Feldstärken, welche auf der jungfräulichen Kurve, dem absteigenden Hystereseast und der Scherungskurve abgelesen sind, für die Magnetisierungswerte bis $I = 1200$ angegeben. Die Differenzen $H_j - H_s$ und $H_n - H_s$ sind die Werte der wahren Feldstärken für die jungfräuliche Kurve und den Hystereseast. Für die höheren Magnetisierungswerte ist die erste Scherungsmethode angewandt. In Fig. 9 ist die gescherte Kurve

gezeichnet. Zum Vergleich ist in der Figur auch eine Anzahl Punkte angegeben, welche den Messungen von Dussler* und von Honda und Kaya** entnommen sind.

Für den oberen Teil der Magnetisierungskurve ist die Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Autoren befriedigend. Im Gebiete der kleinen Feldstärken stimmt unsere Messung am besten mit denjenigen von Dussler überein. Die Punkte von Honda und Kaya streuen sehr stark und ergeben eine viel geringere Steilheit des Anfangsteils der Magnetisierungs-

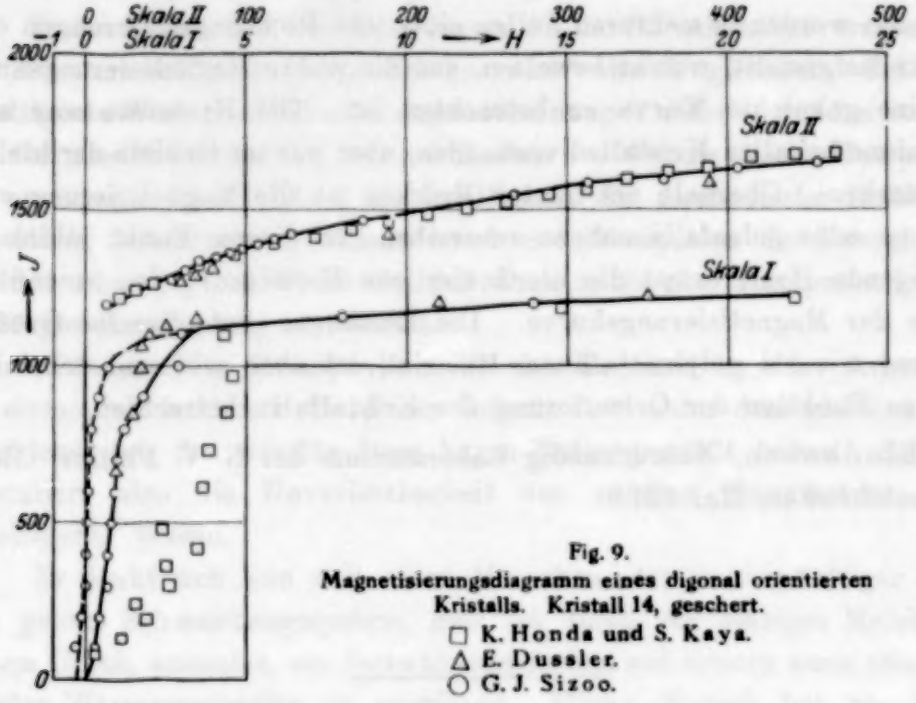


Fig. 9.
Magnetisierungsdiagramm eines digonal orientierten Kristalls. Kristall 14, geschert.
□ K. Honda und S. Kaya.
△ E. Dussler.
○ G. J. Sizoo.

kurve. Bei den geringen Abmessungen der von diesen Forschern untersuchten Kristalle ist es nicht zu verwundern, daß ihre Messungen nicht zureichend sind, um diesen Teil der Kurve festzulegen.

Was die ideale Kurve betrifft, so wurde schon bemerkt, daß sie immer zwischen die jungfräuliche Kurve und den absteigenden Hystereseast fällt. Dasselbe ist natürlich auch für den Anfang der Scherungskurve der Fall. Daraus folgt schon, daß die beiden Anfangsteile der Kurven sehr wenig voneinander verschieden sein können, was darauf hinweist, daß die Suszeptibilität auf der idealen Kurve für kleine Feldstärken sehr hohe Werte annimmt. Wegen der Unsicherheit in der Bestimmung der Scherungskurve

* E. Dussler, ZS. f. Phys. **50**, 195, 1928, Tabelle 1.
** K. Honda und S. Kaya, a. a. O.

für die sehr kleinen Feldstärken haben wir aber davon abgesehen, diese Werte zu bestimmen.

§ 7. Zusammenfassung. Zum Schluß möchten wir die in dieser Mitteilung erhaltenen Resultate auf folgende Weise zusammenfassen.

Es wurde eine Anzahl Messungen ausgeführt an Eiseneinkristallen mit großem Formfaktor, welche aus sehr reinem Eisen hergestellt waren, wobei durch sehr langes Ausglühen alle mechanischen Spannungen entfernt waren, während bei der Messung mechanische Deformation soweit wie möglich vermieden wurde. In den ungescherten Magnetisierungskurven dieser Kristalle wurden in mehreren Fällen plötzliche Richtungsänderungen oder Knicke festgestellt, welche beweisen, daß die wahre Magnetisierungskurve als eine geknickte Kurve zu betrachten ist. Die Hysterese war ohne Ausnahme bei allen Kristallen vorhanden, aber nur im Gebiete der kleinen Feldstärken. Oberhalb des letzten Knickes ist die Magnetisierung vollkommen oder jedenfalls nahezu reversibel. In diesem Punkt bildet der absteigende Hystereseast die kontinuierliche Fortsetzung des reversiblen Teiles der Magnetisierungskurve. Die Remanenz hat dieselbe Größenordnung wie bei polykristallinem Material, ist aber sehr wahrscheinlich als eine Funktion der Orientierung des Kristalls zu betrachten.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Mai 1929.

Über die Entropieverminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen.

Von **P. Clausing** in Eindhoven.

(Eingegangen am 8. Juni 1929.)

Es wird gezeigt, daß in der gleichnamigen Arbeit von Szilard ein Fehler enthalten ist, dessen Beseitigung das erhaltene Resultat hinfällig macht.

In der Diskussion mit Kaufmann auf der Naturforscherversammlung zu Münster eröffnete v. Smoluchowski* die Möglichkeit, daß auch intelligente Wesen die Schwankungserscheinungen nicht anwenden könnten, um fortgesetzt nutzbare Arbeit auf Kosten der Wärme tiefster Temperatur zu erzeugen. Das Wirken der Intelligenz, die mechanische Betätigung derselben, könnte mit Arbeitsaufwand und Dissipation der Energie verbunden sein, und vielleicht so, daß doch noch eine Kompensation der Entropieverminderung stattfindet.

Auf denselben Standpunkt stellt sich Szilard in einer Arbeit, die in einem der letzten Hefte dieser Zeitschrift** unter dem gleichen Titel erschienen ist, den wir für diese kurze Notiz gewählt haben. Szilard postuliert also die Unverletzbarkeit des zweiten Hauptsatzes durch intelligente Wesen.

Er denkt sich nun z. B. einen Menschen, der in vernünftiger Weise ein grobes Schwankungssystem, gebildet durch ein einziges Molekül in einem Gefäß, ausnutzt, um fortwährend Arbeit auf Kosten eines unendlich großen Wärmereservoirs zu gewinnen. Dieser Mensch hat nur in bestimmten Augenblicken einen Zeiger auf $+1$ oder -1 umzuschalten, je nachdem sich das Molekül entweder in dem Teilvolumen V_1 oder im übrigen Volumen V_2 befindet. Das Umschalten sei bzw. von einer Entropievermehrung S_1 oder S_2 begleitet. Setzt man $S_1 = S_2 = \overline{S}$ voraus, so liefert die Anwendung des zweiten Hauptsatzes

$$\overline{S} \geqq -\frac{V_1}{V_1+V_2}\, k \log \frac{V_1}{V_1+V_2} - \frac{V_2}{V_1+V_2}\, k \log \frac{V_2}{V_1+V_2}. \tag{1}$$

Verlangt man überdies, daß diese Ungleichheit für beliebiges V_1/V_2 gilt, so geht sie in

$$\overline{S} \geqq k \log 2 \tag{2}$$

* M. v. Smoluchowski, Phys. ZS. **13**, 1069, 1912.

** L. Szilard, ZS. f. Phys. **53**, 840, 1929.

über, denn $k \log 2$ ist das Maximum des rechten Gliedes der Ungleichheit (1).

Diese Größen $\overline{S} = S_1 = S_2$ genügen der Bedingung

$$e^{-\frac{S_1}{k}} + e^{-\frac{S_2}{k}} \leqq 1, \tag{3}$$

wie man leicht verifiziert*.

Szilard versucht nun die Beziehung (3) allgemein zu beweisen (auch wenn S_1 und S_2 einander nicht gleich sind). Zu diesem Zwecke betrachtet er eine ziemlich komplizierte Apparatur mit zwei verschiedenen Molekülarten, die ineinander übergehen können und die im Gleichgewichtszustand mit den Wahrscheinlichkeiten w_1 und w_2 auftreten ($w_1 + w_2 = 1$). Er findet, analog der Ungleichheit (1),

$$\overline{S} \geqq -k\,(w_1 \log w_1 + w_2 \log w_2) \tag{4}$$

mit

$$\overline{S} = w_1 S_1 + w_2 S_2. \tag{5}$$

(5) stellt die pro Molekül im Mittel erzeugte Entropiemenge dar. Aus (4) und (5) leitet Szilard weiter (3) ab.

Wenn man aber den ganzen Prozeß verfolgt, so sieht man, daß pro Kreislauf und pro Molekül nur $w_1 w_2$-mal der Zeiger auf $+1$ und $w_1 w_2$-mal auf -1 eingeschaltet werden muß, und er findet also statt (5)

$$\overline{S} = w_1 w_2 S_1 + w_1 w_2 S_2 = w_1 w_2 (S_1 + S_2), \tag{6}$$

einen Ausdruck, der in (4) substituiert werden soll. Es leuchtet aber ein, daß jetzt ohne weitere Annahmen nur die Summe $S_1 + S_2$ in dem Endresultat auftreten kann, womit das Resultat (3) hinfällig geworden ist.

Aus (4) und (6) würde man folgern

$$S_1 + S_2 \geqq -k\,\frac{w_1 \log w_1 + w_2 \log w_2}{w_1 w_2}, \tag{7}$$

und wenn man mit Szilard annehmen sollte, daß die Entropievergrößerung nicht davon abhängen kann, wie viele Moleküle der einen oder anderen Art vorhanden sind, so würde man, gerade wie man aus (1) auf (2) schließt, jetzt finden:

$$S_1 + S_2 = \infty.$$

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Mai 1929.

* Setzt man namentlich $S_1 = -k \log q_1$ und $S_2 = -k \log q_2$, wobei wegen $S_1 > 0$, $S_2 > 0$ die Zahlen q_1 und $q_2 < 1$ sein sollen, so geht die Bedingung (3) über in $q_1 + q_2 \leq 1$. — Wir haben diese Betrachtung in einer abgeänderten Form wiedergegeben, die aber im wesentlichen mit der Szilardschen Betrachtungsweise übereinstimmt.

Über die Trennung der Wasserstofflinien in parallelen und gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern.

Von **N. R. Sen** in Calcutta.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. April 1929.)

Die Aufspaltung der Wasserstofflinien in parallelen und gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern ist nach der Theorie von Dirac und Darwin unter Vernachlässigung des kleinen Relativitätseffekts berechnet. Für parallele Felder ist man zu demselben Schlusse gelangt wie mit der älteren Quantenmechanik. Für gekreuzte Felder sind das Muster der aufgespaltenen H_α-Linien und die möglichen Übergänge in Fig. 1 und 2 gegeben.

Die Behandlung des Problems der Linienaufspaltung in den gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern nach der älteren Quantenmechanik hatte bekanntlich zu einer ernsten Schwierigkeit geführt. Der verbotene Quantenzustand $m = 0$ wird wieder zu einem erlaubten transformiert, wenn man nur nach der Forderung des Adiabatenprinzips das schwache elektrische Feld, das anfangs parallel zu dem magnetischen steht, langsam um einen bestimmten Winkel dreht, dann verstärkt, bis es stärker als das magnetische Feld ist, und endlich die Drehung vollständig rückgängig macht, so daß die Felder wieder parallel stehen. Von dem neuen Standpunkt der Wellenmechanik ist dies Problem nicht mehr untersucht worden. Außerdem sind die Diracschen Gleichungen so gebaut, daß die sogenannte Duplexitätserscheinung (duplexity phenomena) bei der magnetischen Aufspaltung der Spektrallinien zum Ausdruck kommt. Sie geben auch eine ganz befriedigende Erklärung des Zeeman- und Starkeffekts der Wasserstofflinien, wie es schon von Schrödinger*, Darwin**, Dirac*** und R. Schlapp** gezeigt worden ist. Die Erscheinungen in gekreuzten Feldern sind unsymmetrisch und äußerst kompliziert. Die Übereinstimmung der berechneten Resultate mit den beobachteten wird eine starke Stütze der Diracschen Theorie sein, während die Nichtübereinstimmung zeigen wird, wo diese Theorie hinfällig ist.

---

* Ann. d. Phys. (4) **80**, 1926.
** Proc. Roy. Soc. London (A) **116**, 227, 1927; **119**, 313, 1928.
*** Ebenda **118**, 351, 1928.

Es sind hier bei der Berechnung immer noch die Darwinschen Gleichungen benutzt worden. Diese sind identisch, wie Darwin zeigte*, mit denen von Dirac (abgesehen von dem Spezialfall $k = 0$), wenn zwei Wellenfunktionen gegen die übrigen beiden klein sind und vernachlässigt werden.

1. Parallele Felder. Wir betrachten zuerst den Fall, wenn das äußere elektrische Feld F parallel zu dem magnetischen Felde H (H_1, H_2, H_3) steht. Es seien die Komponenten

$$H_1 = H_2 = 0, \quad H_3 = H;$$

$$(A_1, A_2, A_3) = \frac{1}{2} H(-y, x, 0), \quad (E_1, E_2, E_3) = \frac{Ne^2}{r^3}\left(x, y, z + \frac{r^3}{Ne^2} \cdot F\right),$$

wo (E_1, E_2, E_3) das gesamte elektrische Feld und Ne die Kernladung bedeutet. Die Darwinschen Differentialgleichungen sind**

$$\left.\begin{aligned}\left(D - \frac{2\pi e}{ch} H\right) f + \frac{1}{2} \frac{Ne^2}{mc^2} \cdot \frac{1}{r^3} (-iR_1 g - R_2 g + iR_3 f + R_4 f) = 0,\\ \left(D + \frac{2\pi e}{ch} H\right) g + \frac{1}{2} \frac{Ne^2}{mc^2} \cdot \frac{1}{r^3} (-iR_1 f + R_2 f - iR_3 g + R_4 g) = 0,\end{aligned}\right\} \text{(A)}$$

wobei

$$D = \Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \left(\frac{2\pi mc}{h}\right)^2 + \frac{4\pi i}{c^2 h}\left(\frac{Ne^2}{r} - eFz\right) \frac{\partial}{\partial t}$$
$$+ \left(\frac{2\pi Ne^2}{ch}\right)^2 \frac{1}{r^2} + \frac{2\pi ieH}{ch}\left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}\right),$$

$(R_1, R_2, R_3) = [r\nabla], \quad R_4 = (r\nabla)$, d. h. $R_1 = \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}\right)$ usw.,

und $f (= \psi_3)$ und $g (= -\psi_4)$ Wellenfunktionen sind. Hier ist das innere elektrische Feld als stark gegen das äußere Feld angenommen. Die Lösung schreiben wir mit Darwin und R. Schlapp*** wie folgt:

$$f = \sum_{k,u} a_{k,u} \psi_{k,u}, \quad g = \sum_{k,u} b_{k,u} \psi_{k,u},$$

$$\psi_{k,u} = f_n^k \left(\frac{4\pi^2 Nme^2}{h^2 (n+1)} r\right) P_k^u (\cos \vartheta)$$
$$\exp.\left[iu\varphi - i \frac{2\pi}{h}\left(mc^2 - \frac{2\pi^2 N^2 me^4}{h^2 (n+1)^2} + \overline{W}\right) t\right].$$

---

* Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 654, 1928.
** Ebenda **116**, 227, 1927.
*** Ebenda **116**, 227, 1927; **119**, 313, 1928.

Durch den neuen Term $\overline{W}$ werden die ursprünglich zusammenfallenden Energieniveaus aufgespalten. Die Integration dieser Gleichungen nach der Methode von Darwin gibt die folgenden Gleichungen, die tatsächlich durch die Superposition der Gleichungen von Darwin und R. Schlapp hervorgehen:

$$\left.\begin{aligned}
&-\frac{n-k+1}{2k-1}\,G\,.\,a_{k-1,u}+(\overline{W}-W_1-\beta u-\omega(u+1)-\mu\delta)\,a_{k,u}\\
&\quad-\frac{(k+u+1)(k-u+1)(n+k+2)}{2k+3}\cdot G\cdot a_{k+1,u}-(k+u+1)\,\beta\,.\,b_{k,u+1}=0,\\
&-\frac{n-k+1}{2k-1}\,G\,.\,b_{k-1,u}+(\overline{W}-W_1+\beta u-\omega(u-1)-\mu\delta)\,b_{k,u}\\
&\quad-\frac{(k+u+1)(k-u+1)(n+k+2)}{2k+3}\cdot G\cdot b_{k+1,u}-(k-u+1)\,\beta\,.\,a_{k,u-1}=0,
\end{aligned}\right\}\quad(1)$$

worin

$$\mu=\frac{8\pi^4 m\,.\,N^4\,.\,e^8}{c^2h^4(n+1)^3},\quad \beta=\frac{\mu}{k(2k+1)(k+1)},\quad W_1=\mu\left(\frac{3}{4}\cdot\frac{1}{n+1}-\frac{1}{k+\frac{1}{2}}\right),$$

$$G=(n+1)\,\mathcal{A}=\frac{3(n+1)h^2F}{8\pi^2 m\,.\,Ne},\qquad \omega=\frac{eHh}{4\pi m_c}$$

ist. Die Bezeichnungen sind ganz dieselben wie bei Darwin und R. Schlapp. Die Koeffizienten $a_{k,u}$, $b_{k,u}$ verschwinden, außer wenn $-k\leqq u\leqq k$, $0\leqq k\leqq n$ ist. Wir haben nun ein System von Gleichungen für einen bestimmten Wert von n, die die Energieniveaus $\overline{W}$ liefern. Jedem bestimmten Werte von $\overline{W}$ entspricht ein bestimmtes System von Koeffizienten.

Wir betrachten hier den Fall, daß die elektrischen und magnetischen Aufspaltungen beide groß sind gegen die Relativitätsseparation, die hier deshalb vernachlässigt wird. Das ist dasselbe, als wenn wir μ, β und W_1 gleich Null setzen. Die erste Gleichung enthält nur a und die zweite nur b. Die Gleichungen für ein bestimmtes n und alle möglichen Werte von k und u bilden eine abgeschlossene Kette, die eine Determinantengleichung für die Energieniveaus liefert. Diese Determinante weicht von der von Schlapp betrachteten Determinante dadurch ab, daß jedem

Diagonalterm ein der Larmorpräzession entsprechendes konstantes Zusatzglied zukommt. Es geben die folgenden Energieniveaus*

$$u\text{ Kette (für } a)\quad \overline{W} - (u+1)\,\omega = \pm (n-u)\,G,$$
$$\pm (n-u-2)\,G, \cdots \pm G \text{ (oder 0)},$$

je nachdem $(n-u)$ ungerade oder gerade ist:

$$\left.\begin{array}{ll} -u\text{ Kette } (a) & \overline{W} + (u-1)\,\omega \\ u\text{ Kette } (b) & \overline{W} - (u-1)\,\omega \\ -u\text{ Kette } (b) & \overline{W} + (u+1)\,\omega \end{array}\right\} = \text{dieselbe Reihe der Energieniveaus.}$$

Diese lassen sich in eine Formel zusammenstellen. Es seien m und s zwei Zahlen, definiert durch

$$m = u \pm 1, \quad s = n - u - 2r,$$

r möge alle ganzzahligen Werte von 0 bis $\frac{n-u}{2}$ oder $\frac{n-u-1}{2}$ haben. Dann ist

$$\overline{W} = \pm m\,\omega \pm s\,G, \tag{1}$$

so daß $(n+s) - m = 2(n-u-r) \mp 1$, d. h. eine ungerade ganze Zahl ist. Die Quantenzahlen n und m in (I) genügen den folgenden Bedingungen:

$$\left.\begin{array}{r} -(n+1) \leqq m \leqq (n+1), \\ -n \qquad \leqq s \leqq n \\ (|m| + |s|) \leqq (n+1). \end{array}\right\} \tag{1a}$$

(1) und (1a) stimmen mit den nach der älteren Quantenmechanik behandelten Resultaten vollständig überein**.

2. Die Möglichkeit der Kombination von zwei Energieniveaus zu einer meßbaren Spektrallinie ist durch die Intensität der entsprechenden Linie bestimmt. Nach Darwin ist die Intensität der Spektrallinie entsprechend dem Übergang zwischen irgend zwei durch die Hauptquantenzahlen n und n' charakterisierten Energieniveaus gegeben durch das Integral

$$\frac{\left|\int\int\int\int \binom{z}{x \pm i y} (f_n \bar{f}_{n'} + g_n \bar{g}_{n'})\, d\Omega\right|^2}{\int (|f_n|^2 + |g_n|^2)\, d\Omega \cdot \int (|f_{n'}|^2 + |g_{n'}|^2)\, d\Omega}.$$

Wir merken zuerst den folgenden Unterschied gegen den Fall des einfachen Starkeffekts ($\omega = 0$). Die Determinantengleichung für jede Kette

* Die ursprüngliche Determinante zerlegt sich in Faktoren. Die Gruppe der Gleichungen für bestimmtes n und u und alle möglichen Werte von k, die einen Faktor liefern, bezeichnen wir hier als u-Kette.

** Handb. d. Phys., Bd. XXIII, S. 156.

ist dieselbe wie bei $\omega = 0$, außer den Diagonalgliedern, denen ein konstanter Term, der nur u enthält, zukommt. Die Energieniveaus für die Kette werden durch die Einführung des Magnetfeldes um einen konstanten Betrag erhöht oder erniedrigt. Bei der Berechnung der Intensitäten der Linien entsprechend dem Übergang zwischen n und n' zeigt sich die Gültigkeit des Auswahlprinzips als bestehend. Keine Linie wird ausgelöscht durch die Einführung des Magnetfeldes, weil kein Übergang, der früher eine nichtverschwindende Intensität lieferte, nun eine Intensität Null liefern kann*. Eine parallele Komponente im elektrischen Felde entsprechend $\Delta m = 0$ bleibt unverändert, weil alle diese Energieniveaus durch das Magnetfeld um denselben Betrag verschoben werden. Was die senkrechte Komponente ($\Delta m = \pm 1$) betrifft, werden die Energieniveaus entsprechend u und $u - 1$ für diese Ketten zum Beispiel durch das Magnetfeld um die Beträge $\omega(u + 1)$ bzw. ωu verschoben. Die Differenz ω wird zu der früheren Starkeffektdifferenz der Energieniveaus hinzugefügt. Ähnlich wird die Linie entsprechend dem Übergang $-u$, $-(u + 1)$ um $-\omega$ verschoben. Die Koeffizienten der Gleichungen (I) sind beidemal gleich, und deshalb sind die Intensitäten dieser Linien ($\pm\omega$) auch gleich. Während jede parallele Komponente des Starkeffekts unverändert bleibt, wird jede senkrechte Komponente durch das Magnetfeld in eine rechts- und linkszirkulare Komponente (Abstand $\pm\omega$) aufgespalten. Wir haben dann ein vollständiges Bild des Lorentztripletts, nur daß die Mittelkomponente durch das elektrische Feld aufgehoben ist. Diese Tatsache ist von A. Garbasso** für H_α-Linien durch Beobachtung bestätigt worden.

Wir wollen hier den Fall der schwachen Felder, wo wir die Relativitätsseparation nicht vernachlässigen dürfen, nicht diskutieren und wollen gleich die Verhältnisse in gekreuzten Feldern unter denselben Bedingungen wie früher untersuchen.

3. Nichtparallele Felder. Das magnetische Feld H befinde sich in der Richtung der z-Achse, und das elektrische Feld F $(F_x, 0, F_z)$ liege in der xz-Ebene. Das gesamte Potential ist nun $V = \dfrac{Ne}{r} - (F_x . x + F_z . z)$. Wir haben wieder die Gleichungen (A), nur daß der Operator D nun den Term

$$\left(\frac{4\pi i}{c^2 h}\right)\left[\left(\frac{Ne^2}{r}\right) - er\,(F_x . \sin\vartheta\cos\varphi + F_z . \cos\vartheta)\right]\frac{\partial}{\partial t}$$

* Die Koeffizienten der Gleichungen (I) sind genau dieselben wie beim einfachen Starkeffekt.

** Phys. ZS. **15**, 123, 1914; N. Bohr, Quantum Theory of Line spectra, Part II, S. 92.

enthält, während früher $F_z = 0$ war. Dann haben wir die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}
&-\frac{1}{2}G_x\frac{n-k+1}{2k-1}a_{k-1,u-1}+\frac{1}{2}G_x\cdot\frac{(k-u+1)(k-u+2)(n+k+2)}{2k+3}a_{k+1,u-1}\\
&-\frac{n-k+1}{2k-1}G_z\cdot a_{k-1,u}+\left(\overline{W}-W_1-\beta u-\omega(u+1)-\mu\delta\right)a_{k,u}\\
&-G_z\cdot\frac{(k-u+1)(k+u+1)(n+k+2)}{2k+3}a_{k+1,u}\\
&-\frac{1}{2}G_x\frac{(k+u+1)(k+u+2)(n+k+2)}{2k+3}a_{k+1,u+1}+\frac{1}{2}G_x\frac{n-k+1}{2k-1}a_{k-1,u+1}\\
&-(k+u+1)\beta\cdot b_{k,u+1}=0,\\
&-\frac{1}{2}G_x\cdot\frac{n-k+1}{2k-1}b_{k-1,u-1}+\frac{1}{2}G_x\frac{(k-u+1)(k-u+2)(n+k+2)}{2k+3}\cdot b_{k+1,u-1}\\
&-\frac{n-k+1}{2k-1}\cdot G_z\cdot b_{k-1,u}+\left(\overline{W}-W_1-\beta u-\omega(u-1)-\mu\delta\right)b_{k,u}\\
&-G_z\frac{(k-u+1)(k+u+1)(n+k+2)}{2k+3}b_{k+1,u}\\
&-\frac{1}{2}G_x\frac{(k+u+1)(k+u+2)(n+k+2)}{2k+3}\cdot b_{k+1,u+1}\\
&+\frac{1}{2}G_x\frac{n-k+1}{2k-1}b_{k-1,u+1}-(k-u+1)\beta\cdot a_{k,u-1}=0.
\end{aligned}\right\}\quad\text{(II)}$$

G_x und G_z entsprechen den Größen F_x und F_z. Diese Gleichungen sind viel komplizierter gebaut als (I) in parallelen Feldern. Wir wollen die kleinen Relativitätsterme vernachlässigen und annehmen, daß die Felder zueinander senkrecht stehen, d. h. daß $F_z = 0$ ist. Die Messungen auf diesem Gebiet sind nicht genügend zahlreich, um eingehende Vergleiche anzustellen, und wir werden hier die Aufspaltung der beiden Terme für Wasserstoff berechnen und das Muster der H_α-Linien in gekreuzten Feldern ausarbeiten.

Die Energieniveaus für $n = 1, 2$ müssen zuerst berechnet werden. Wir bemerken zunächst, daß für einen gegebenen Wert von n die Gleichungen für einen bestimmten Wert von u keine abgeschlossene Kette bilden, wie es bei den parallelen Feldern geschehen ist. Jede Kette für ein gegebenes n enthält alle möglichen Werte von u und k, und alle Energieniveaus sind von allen Werten von u und k abhängig. Deshalb verlieren k (die sonst azimutale Quantenzahl) und u, d. h. m (die sonst magnetische Quantenzahl), jede Bedeutung als Quantenzahlen.

Wir setzen $G_z = 0$ und auch $\mu = \beta = W_1 = 0$ in (II). Dann haben wir zwei Reihen von Gleichungen, jede nur in a oder b. Die b-Gleichungen fallen mit denen in a zusammen, wenn die $\overline{W}$ in den Diagonalgliedern durch $\overline{W} - 2\omega$ ersetzt werden. Von der Reihe der Energieniveaus, die die a-Gleichungen liefern, wird eine weitere Reihe durch Verschiebung der ersten Reihe um -2ω erhalten. Es genügt, nur die a-Gleichungen zu betrachten.

Für $n = 1$ sind die folgenden Werte von k und u möglich:

$$k = 0, \quad u = 0; \qquad k = 1, \quad u = 0, 1, -1,$$

und die entsprechenden Gleichungen sind

$$\begin{aligned}
(\overline{W} - \omega)\, a_{00} \quad &- \quad G_z a_{1,1} + G_z a_{1,-1} = 0,\\
(\overline{W} - \omega)\, a_{1,0} \quad &= 0,\\
-\tfrac{1}{2} G_z \cdot a_{00} + (\overline{W} - 2\omega)\, a_{1,1} \quad &= 0,\\
\tfrac{1}{2} G_z a_{00} \quad &+ \overline{W} a_{1,-1} = 0.
\end{aligned}$$

Die zweite Gleichung liefert $\overline{W} = \omega$ und die drei anderen $\overline{W} = \omega$, $\omega \pm \sqrt{G_z^2 + \omega^2}$. Es wird hier angenommen, daß das eine der beiden Felder groß ist gegen das andere; das wird ausgedrückt durch eine der Bedingungen $\omega \ll G_z$ oder $\omega \gg G_z$. Die Energiewerte und die entsprechenden Koeffizienten für $n = 1$ sind unten zusammengestellt.

$(n = 1)$.

$\omega \ll G_z^{(1)}$				$\omega \gg G_z^{(1)}$			
$\overline{W}$	$a_{1,-1}$	a_{11}	a_{00}	$\overline{W}$	$a_{1,-1}$	a_{11}	a_{00}
ω	1	1	$-\frac{2\omega}{G_z^{(1)}}$	ω	1	1	$-\frac{2\omega}{G_z^{(1)}}$
$\omega + G_z^{(1)}$	$-\frac{1}{2}\left(1 - \frac{\omega}{G_z^{(1)}}\right)$	$\frac{1}{2}\left(1 + \frac{\omega}{G_z^{(1)}}\right)$	1	$2\omega + \frac{G_z^{(1)2}}{2\omega}$	$-\frac{G_z^{(1)}}{4\omega}$	$\frac{\omega}{G_z^{(1)}}$	1
$\omega - G_z^{(1)}$	$\frac{1}{2}\left(1 + \frac{\omega}{G_z^{(1)}}\right)$	$-\frac{1}{2}\left(1 - \frac{\omega}{G_z^{(1)}}\right)$	1	$-\frac{G_z^{(1)2}}{2\omega}$	$\frac{\omega}{G_z^{(1)}} - \frac{G_z^{(1)}}{4\omega}$		1

Für $n = 2$ haben wir neun Gleichungen, von denen drei eine abgeschlossene Kette bilden und die sechs anderen eine zweite. Es zeigt sich, daß die Determinantengleichung für die erste Kette identisch ist mit der Gleichung für $n = 1$. Die Energiewerte sind gleich denen für $n = 1$, aber die Koeffizienten sind verschieden. Für $n = 2$ sind die Resultate unten zusammengestellt.

$(n = 2)$

$\omega \leqslant G^{(2)}$*

$\overline{W}$	$a_{2,1}$	$a_{1,0}$	$a_{2,-1}$	$a_{2,-2}$	$a_{0,0}$	$a_{1,1}$	$a_{2,0}$	$a_{2,2}$	$a_{1,-1}$
ω	1	$-\frac{6\omega}{G^{(2)}}$	1	—	—	—	—	—	—
$G^{(2)}+\omega$	$\frac{1}{6}\left(1+\frac{\omega}{G^{(2)}}\right)$	1	$-\frac{1}{6}\left(1-\frac{\omega}{G^{(2)}}\right)$	$-\frac{1}{6}\left(1-\frac{2\omega}{G^{(2)}}\right)$	$-\frac{8}{3}\frac{\omega}{G^{(2)}}$	$1-\frac{2\omega}{G^{(2)}}$	$\frac{1}{3}\frac{\omega}{G^{(2)}}$	$\frac{1}{6}$	1
$-G^{(2)}+\omega$	$-\frac{1}{6}\left(1-\frac{\omega}{G^{(2)}}\right)$	1	$\frac{1}{6}\left(1+\frac{\omega}{G^{(2)}}\right)$	$\frac{1}{6}\left(1+\frac{2\omega}{G^{(2)}}\right)$	$-\frac{8}{3}\frac{\omega}{G^{(2)}}$	$1+\frac{2\omega}{G^{(2)}}$	$\frac{1}{3}\frac{\omega}{G^{(2)}}$	$-\frac{1}{6}$	1
$2G^{(2)}+\omega$	—	—	—	$-\frac{1}{12}\left(1-\frac{\omega}{G^{(2)}}\right)$	$-\frac{4}{3}\left(1+\frac{\omega}{G^{(2)}}\right)$	$-\left(1+\frac{2\omega}{G^{(2)}}\right)$	$\frac{1}{6}\left(1+\frac{\omega}{G^{(2)}}\right)$	$-\frac{1}{12}\left(1+\frac{3\omega}{G^{(2)}}\right)$	1
$-2G^{(2)}+\omega$	—	—	—	$\frac{1}{12}\left(1+\frac{\omega}{G^{(2)}}\right)$	$\frac{4}{3}\left(1-\frac{\omega}{G^{(2)}}\right)$	$-\left(1-\frac{2\omega}{G^{(2)}}\right)$	$-\frac{1}{6}\left(1-\frac{\omega}{G^{(2)}}\right)$	$\frac{1}{12}\left(1-\frac{3\omega}{G^{(2)}}\right)$	1

$\omega \geqslant G^{(2)}$

$\overline{W}$	$a_{2,1}$	$a_{1,0}$	$a_{2,-1}$	$a_{2,-2}$	$a_{0,0}$	$a_{1,1}$	$a_{2,0}$	$a_{2,2}$	$a_{1,-1}$
ω	1	$-\frac{6\omega}{G^{(2)}}$	1	—	—	—	—	—	—
$2\omega+\frac{G^{(2)2}}{2\omega}$	$-\frac{G^{(2)}}{12\omega}$	1	$\frac{\omega}{3G^{(2)}}$	0	$-\frac{16}{9}\frac{\omega}{G^{(2)}}$	$-\frac{4}{3}\left(\frac{\omega}{G^{(2)}}\right)^2$	$\frac{2}{9}\left(\frac{\omega}{G^{(2)}}\right)$	$\frac{2}{9}\left(\frac{\omega}{G^{(2)}}\right)$	1
$-\frac{G^{(2)2}}{2\omega}$	$\frac{\omega}{3G^{(2)}}$	1	$-\frac{G^{(2)}}{12\omega}$	-1	8	0	-1	0	$\frac{G^{(2)}}{6\omega}$
$-\omega-\frac{G^{(2)2}}{\omega}$	—	—	—	$\frac{\omega}{6G^{(2)}}$	0	$-\frac{1}{3}$	0	0	1
$3\omega+\frac{G^{(2)2}}{\omega}$	—	—	—	0	$-\frac{8}{3}\frac{\omega}{G^{(2)}}$	$-4\left(\frac{\omega}{G^{(2)}}\right)^2$	$\frac{1}{3}\frac{\omega}{G^{(2)}}$	$-\frac{2}{3}\left(\frac{\omega}{G^{(2)}}\right)^3$	1

* Es wird von nun an $G^{(2)}$ für $G_x^{(2)}$ und $G^{(1)}$ für $G_x^{(1)}$ geschrieben.

In jedem Falle ist $\overline{W} = \omega$ eine doppelte Wurzel, und die entsprechenden Koeffizientenverhältnisse sind nicht eindeutig bestimmt. Es ist dazu immer noch eine Gleichung zu wenig*.

4. Die Berechnung der Intensitäten geschieht wie gewöhnlich. Um zu sehen, ob zwei Energieniveaus entsprechend zwei n-Werten kombinieren, schreiben wir alle Glieder, die zu diesen Energiewerten gehören, auf und setzen sie in die Intensitätsformel ein. Die Faktoren z, $x \pm iy$ entsprechen Polarisation in der z-Richtung oder Zirkularpolarisation (für Beobachtung in dieser Richtung). Alle Integrale mit Produkten der Funktionen, deren Indizes k, k' nicht um ± 1 und u, u' nicht um 0 oder ± 1 abweichen, liefern Null. Das Auswahlprinzip für k und u, d. h. m, bleibt in Kraft, aber dies ist nach der Wellentheorie eine mathematische Zufälligkeit. Weil keine bestimmte Energieniveaus bestimmten Werten

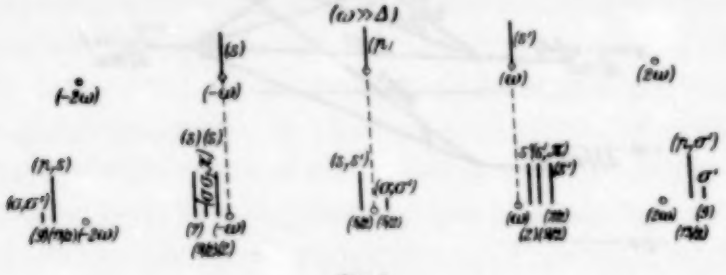


Fig. 1.

der Zahlenpaare k, u entsprechen, können wir k und u keine Bedeutung als Quantenzahlen zuschreiben. Dasselbe Paar von Energiewerten kann durch Kombination beide z- und $x \pm iy$-Schwingungen erzeugen. Zum Beispiel, wenn beide Faktoren z und $x + iy$ für ein Paar Energiewerte nichtverschwindende Intensitäten liefern, wird eine zirkularpolarisierte Linie für Beobachtung in der z-Richtung und im allgemeinen eine elliptisch polarisierte Linie für senkrechte Beobachtung erwartet. Für $\omega \gg G$ ist das Muster der aufgespalteten H_α-Linien in Fig. 1 und die möglichen Übergänge sind in Fig. 2 gezeigt. Die Intensitätswerte sind nicht gegeben. Wenn $\omega : G$ groß ist, sind einige Linien in erster Näherung

* Zum Beispiel haben wir hier nur eine Gleichung

$$G^{(2)} \frac{a_{00}}{a_{1,-1}} - G^{(2)} \frac{a_{20}}{a_{1,-1}} = \frac{G^{(2)2}}{2\omega} - \omega$$

für die beiden Verhältnisse $a_{00} : a_{1,-1}$ und $a_{20} : a_{1,-1}$. Um bestimmte Werte für diese beiden Größen zu erhalten, muß zuerst die Entartung durch eine andere Feldkomponente aufgehoben werden. Mathematisch wird sich eine solche Schwierigkeit immer zeigen, wenn die Matrix der Kette von n Gleichungen von einem niederen Rang als $n - 1$ ist.

von diesem Verhältnis unabhängig. Diese sind in den Figuren als p, s, s', je nach der Art der Polarisation, markiert (p entspricht der z-Richtung).

Andere schwache Linien, deren Intensitäten von der Größenordnung $(\Delta/\omega)^2$ sind, sind mit π, σ, σ' bezeichnet, Δ ist dabei die Einheit der Starkeffektseparation und $G^{(1)} = 2\Delta$, $G^{(2)} = 3\Delta$. Fig. 1 zeigt, wie das Lorentztriplett durch das schwache elektrische Feld in ein System

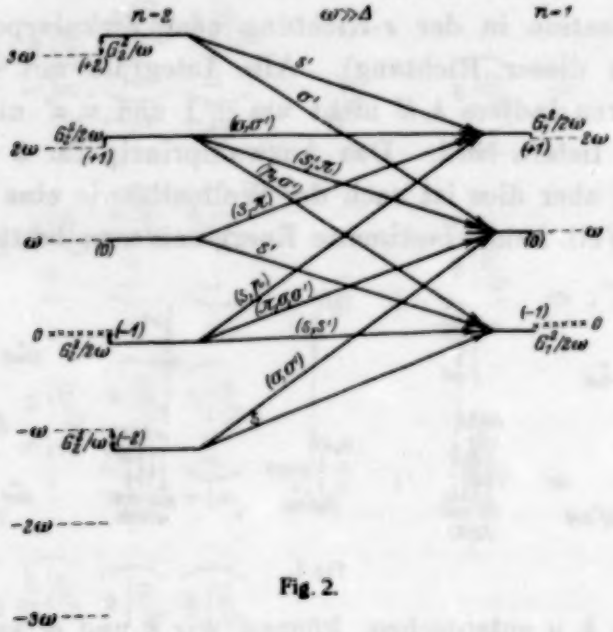


Fig. 2.

von Linien, die unsymmetrisch in bezug auf Lage, Intensität und Polarisation sind, aufgespalten wird. Die Bezeichnungen 2, 9/2, 7 usw. bedeuten die Abstände der entsprechenden Linien von den benachbarten Zeemanlinien im Magnetfeld in der Einheit von (Δ^2/ω). Eine Linie mit zwei Bezeichnungen, p und s z. B., wird für parallele (z-Richtung) Beobachtung zirkular- und für senkrechte Beobachtung im allgemeinen elliptisch polarisiert erscheinen. Außer den Liniensystemen, die durch die Aufspaltung des Lorentztripletts entstehen, treten ganz neue Linien bei $\pm 2\omega$ auf. Bei geringer Dispersion wird das Lorentztriplett durch das schwache elektrische Feld als einfach verbreitert erscheinen, aber die neuen Linien bei $\pm 2\omega$ müssen bemerkbar sein, besonders zwei, (p, s), (p, σ'), die Intensitäten vergleichbar mit den anderen starken Komponenten haben.

5. Der Fall $\omega < G$ ist verhältnismäßig leicht zu behandeln. Durch das senkrechte Magnetfeld (in der z-Richtung) wird jedes Energieniveau des Starkeffekts um $\pm\omega$ verschoben, und kein neues Energieniveau tritt auf.

Es gibt keine neuen Linien. Die Änderungen in Polarisation und Intensität sind, wie die Rechnung zeigt, von der zweiten Ordnung in (ω/G). Zum Beispiel erzeugt die Kombination des Energieniveaus $2\,G^{(2)} + \omega$ und $G^{(1)} + \omega$, die im elektrischen Felde eine parallelpolarisierte Linie gibt, eine Schwingungskomponente von der Größenordnung $(\omega/G)^2$ in der y-Richtung, keine in der z-Richtung, während die ursprüngliche Komponente in der x-Richtung, in soweit sie noch unabhängig von dem Verhältnisse (ω/G) ist, unverändert bleibt. Im allgemeinen wird jede Starkeffektkomponente von dem senkrechten Magnetfeld in erster Näherung unverändert gelassen.

Calcutta, University College of Science.

Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf kolloidale Lösungen.

Von S. S. Bhatnagar, R. S. Gupta, K. G. Mathur und K. N. Mathur.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. April 1929.)

Einleitung. Untersuchungen über den Einfluß von Röntgenstrahlen auf kolloidale Lösungen sind nur in sehr beschränktem Umfange angestellt worden. Spring* (1900) war vielleicht der erste Forscher, und seine Ergebnisse waren alle negativ. 1912 untersuchte Galecki** ein nach der Zsigmondyschen Formaldehydmethode hergestelltes Goldsol und wies Koagulation durch Röntgenstrahlen nach. Er beobachtete, daß die Zahl der im Ultramikroskop sichtbaren Submikronen während der Belichtung kleiner wurde. Jedoch änderte sich die Farbe des Sols kaum, wahrscheinlich, weil nur die gröberen Teilchen angegriffen wurden, während eine sehr viel größere Zahl feiner Teilchen unverändert blieb. Fernau*** bemerkte, daß Sole aus Cerhydroxyd und Eiweiß durch Röntgenstrahlung koaguliert werden. Ebenso fanden Wels und Thiele****, daß Globulinlösungen bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen ausflocken, und zwar anscheinend unabhängig von dem Vorzeichen ihrer Ladung. Dognon zeigt, daß Gummi-Mastix-Suspensionen durch homogene Strahlen ausflocken, während ein heterogener Strahl fast keine Wirkung hat.

Crowther und Fairbrother† haben in zwei neueren Arbeiten eine Reihe von metallischen Hydrosolen untersucht und einige interessante Ergebnisse gefunden. Als Strahlungsquelle benutzten sie eine Shearerröhre mit Molybdänantikathode; der Strom betrug bei einer Spannung von 55 kV 4 mA, der durch eine Induktionsspule mit Quecksilbergleichrichter geliefert wurde. Die aus dem Aluminiumfenster der Röhre kommenden Strahlen traten durch ein dünnes Deckglas und bestrahlten die in einem flachen Quarzgefäß befindliche kolloidale Lösung. Es wurden Eisen-, Kupfer-, Silber- und Goldsole exponiert, und die Belichtungsdauer variierte zwischen einer Stunde und drei Stunden und mehr. Die Forscher schließen allgemein, daß im Falle negativer Kolloide, d. h. in Silber- und

---

* W. Spring, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **19**, 204, 1900.

** A. Galecki, Koll.-ZS. **10**, 149, 1912.

*** Fernau, ebenda **33**, 89, 1923.

**** Wels und Thiele, Arch. ges. Physiol. **209**, 49.

† J. A. Crowther und J. A. V. Fairbrother, Phil. Mag. **53**, 325, 1927 und J. A. V. Fairbrother, ebenda **6**, 386, 1928.

Goldsolen, die Röntgenstrahlen eine größere Stabilisierung bewirken, während die Strahlung bei den positiven Kolloiden, d. h. Eisen und Kupfer, Koagulation veranlaßt. Wie die Verfasser selber betonen, stehen diese Tatsachen mit den einfachen Folgerungen der Helmholtzschen Theorie der Doppelschichten nicht im Einklang. Da das mittlere elektrische Feld in der „Doppelschicht" von der Größenordnung $7 \cdot 10^4$ Volt pro Zentimeter ist, würde jedes in dieser diffusen Schicht gebildete Ion ohne nennenswerte Rekombination selbst in einem flüssigen Medium durch sie hindurchwandern. Deswegen müßten die vorhandenen freien Ionen jede elektrische Doppelschicht unabhängig von ihrer Ladung neutralisieren. So sollten sowohl negative als auch positive Sole mit gleicher Leichtigkeit koaguliert werden.

Die experimentellen Tatsachen scheinen gegen diese Ansicht zu sprechen, und es ist daher wichtig, die Frage weiter zu untersuchen. Da die Stabilität der Kolloide aufs engste mit ihrem elektrokinetischen Potential verknüpft ist, schien eine eingehende Untersuchung über das elektrokinetische Potential selbst in Abhängigkeit von der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen erwünscht. In der vorliegenden Untersuchung sind daher die kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten der bestrahlten und unbestrahlten Sole gemessen worden, gleichzeitig mit der Beständigkeit gegenüber Elektrolyten.

Versuche. Die zur Bestimmung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten der Kolloide benutzte Versuchsanordnung war ähnlich der von Burton beschriebenen, die von Nernst und Coehn modifiziert worden ist. Bei dieser Anordnung wird zuerst etwas Leitfähigkeitswasser und dann das Sol eingeführt. Mit einiger Vorsicht kann man eine scharfe Trennungsgrenze zwischen Wasser- und Solschicht bekommen. Die Bewegung dieser Grenze wurde mittels eines auf einem Schlitten vertikal verschiebbaren Mikroskops mit Fadenkreuz gemessen. Es wurden Platinelektroden benutzt und ihr Abstand konstant gehalten. Auch wurde sorgfältig darauf geachtet, das Wanderungsrohr senkrecht zu halten und jedesmal konstante Mengen Wasser und Sol einzufüllen. Entlang den Schenkeln des Rohres erhielt eine Akkumulatorenbatterie eine konstante Potentialdifferenz aufrecht, wobei die Spannung der Batterie jedesmal vor dem Schließen abgelesen wurde.

Als Quelle für die Röntgenstrahlen diente eine Universal-Coolidge-Röhre mit breitem Brennfleck und Wolframantikathode, die mit ungefähr 45 kV durch einen Victor-Snock-Transformator mit mechanischem Gleichrichter betrieben wurde. In allen hier beschriebenen Versuchen wurde

die Spannung des Primärstromes auf 60 Volt und der Strom durch die Röhre auf 4 mA gehalten. Dies gab für den Massenabsorptionskoeffizienten des Aluminiums den Wert 4,45, entsprechend einer „effektiven Wellenlänge" von 0,68 Å. Die Strahlung bestand aus dem kontinuierlichen Spektrum des Wolframs mit der von Ubrey* gegebenen Intensitätsverteilung, deren maximale Energie zwischen den Wellenlängen 0,4 und 0,6 Å liegt. Wir haben also bei dieser Untersuchung eine heterogene Strahlung benutzt.

Es ist höchst wahrscheinlich, daß Metallsole eine größte Änderung (wenn überhaupt) bei Wellenlängen zeigen können, die dem Gebiet ihrer maximalen Absorption entsprechen; und daher sollte die kürzeste dem Strahl angehörende Wellenlänge wenigstens gleich der Wellenlänge der charakteristischen Absorptionskante des Metalles sein, d. h. kürzer als die kürzeste Emissionswellenlänge seiner *K*-Serie**. Infolgedessen wird ein heterogener Strahl, der alle verschiedenen Wellenlängen, von der kürzesten, der angelegten Spannung entsprechenden, an, enthält, im Durchschnitt wirkungsvoller sein, wenn sich auch für ein einzelnes bestimmtes Kolloid eine homogene Wellenlänge von größter Wirksamkeit finden läßt.

Die Röntgenröhre wurde so aufgestellt, daß ihre Antikathode nach unten zeigte, so daß ein daruntergesetztes großes Quarzgefäß von oben völlig ausgeleuchtet werden konnte. Für jede Belichtung wurde eine gemessene Menge Sol, meistens 15 ccm, in das Gefäß getan. Dieses wurde dann mit einer dünnen Aluminiumfolie bedeckt, deren Ecken umgebogen und mit Paraffin luftdicht abgeschlossen werden konnten. Dies geschah, um sicher zu sein, daß keine ionisierte oder ozonisierte Luft von außen eindringen konnte. Das Quarzgefäß war auf einem hölzernen Stativ direkt unterhalb des Röhrenkörpers aufgestellt.

Die Belichtungszeiten variierten bei den verschiedenen Solen von zwei zu drei Stunden. Es wurden die folgenden Kolloide untersucht: Goldsol, Silbersol, Kupfersol, Kupferhydroxydsol (negativ), Kupferhydroxydsol (positiv) und Eisenhydroxydsol. Da man eine scharfe Trennungslinie zwischen Kolloid und Medium zur Messung der kataphoretischen Geschwindigkeiten braucht, so konnten nur Sole mit tiefer Farbe und hoher Konzentration verwendet werden. Dies beschränkte die Auswahl der brauchbaren kolloidalen Lösungen sehr stark. Es folgen kurz die zur Herstellung der Sole verwendeten Methoden:

---

* Vgl Siegbahn, Spectroscopy of X-Rays, S. 207.

** Vgl. A. H. Compton, X-Rays and Electrons, S. 186.

1. Goldsol wurde dadurch hergestellt, daß allmählich 2 bis 5 ccm einer 0,1%igen frisch hergestellten Tanninlösung zu 100 ccm 0,01%iger Goldchlorwasserstoffsäure unter ständigem Schütteln gegeben wurden. Dies gibt bei der Reduktion ein Goldsol von roter Farbe mit einem schwachen Stich ins Blaue. Das Sol wurde vor den Versuchen einen Tag lang aufbewahrt, da es sich noch mehrere Stunden nach der Herstellung ändert.

2. Silbersol wurde nach der elektrischen Zerstäubungsmethode von Bredig in reinem Leitfähigkeitswasser hergestellt. Dazu wurde Gleichstrom von nur 0,25 Amp. aus dem Stadtnetz benutzt. Dies gab in einer halben Stunde ein dunkelgrünlichschwarzes Sol. Belichtete man es drei Stunden lang mit Röntgenstrahlen, wurde es deutlich rötlich und merklich durchsichtiger.

3. Kupfersol (Bredig) wurde nach einem dem vorangehenden ähnlichen Verfahren hergestellt. Seine Farbe wurde bei der Belichtung mit Röntgenstrahlen deutlich heller.

4. Kupferhydroxyd (negativ). Eine 0,5%ige Gelatinelösung, der etwa 0,1 g Chlorkalium zugefügt war, wurde unter Verwendung von Kupfer als positiver und Platin als negativer Elektrode mit einem Strom von ungefähr 0,2 Amp. aus dem Gleichstromnetz elektrolysiert, wobei von Zeit zu Zeit kleine Mengen Clorkalium nachgegeben wurden. Es entstand ein intensiv blau gefärbtes Kupferhydroxydsol. Um es von den Elektrolyten zu trennen, mußte es eine Woche lang dialysiert werden.

5. Kupferhydroxyd (positiv). Die Herstellungsmethode war mit der oben beschriebenen für das negative Sol identisch, außer daß die Flüssigkeit dadurch sauer gehalten wurde, daß von Zeit zu Zeit einige Tropfen sehr verdünnter Salzsäure hinzugefügt und ständig gerührt wurde.

Um zu sehen, ob bei Bestrahlung irgend ein Niederschlag ähnlich dem von Crowther und Fairbrother an dem Bredigschen Kupfersol beobachteten vorhanden war, wurden die folgenden Versuche angestellt:

Gleiche Mengen belichteter und unbelichteter Substanz wurden zentrifugiert und der Gesamtbetrag an Kupfer in der oben stehenden Flüssigkeit dadurch bestimmt, daß 5 ccm jeder Probe in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit einem Überschuß von Jodkalium behandelt wurden. Das in Freiheit gesetzte Jod wurde dann mit Thiosulfat titriert. In beiden Fällen wurde dieselbe Menge, d. h. 3,2 ccm einer n/200 Thiosulfatlösung, verbraucht.

6. Eisenhydroxydsol wurde durch Hinzufügen von ungefähr 20 ccm einer frisch hergestellten Eisenchloridlösung zu etwa 200 ccm

siedendem, reinem, zweimal destilliertem Wasser hergestellt. Das Sol mußte zur Trennung von den Elektrolyten zehn Tage lang dialysiert werden. Es wurde bis zu dreieinhalb Stunden belichtet.

Um zu bestimmen, ob sich die Stabilität des Sols bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen ändert, wurden Versuche zur Messung der optischen Durchlässigkeit mit einer empfindlichen Thermosäulenanordnung gemacht. Diese Methode ist anderweitig ausführlich beschrieben worden*. Im vorliegenden Falle wurden die Versuche folgendermaßen ausgeführt:

Zu je 3 ccm einer belichteten und unbelichteten Probe des Sols, die sich in den beiden identischen Teilen eines Doppeltroges mit optisch ebenen Glaswänden befanden, wurden je 1 ccm n/50 KCl gegeben. Licht von einer 50kerzigen Glühlampe (bei konstanter Spannung betrieben) ging

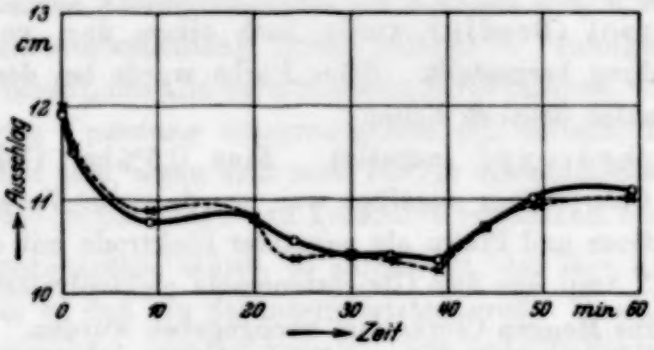


Fig. 1. Kurve der Koagulation für Eisenhydroxydsol.
---×--- unbelichtetes Sol, ——○—— belichtetes Sol.

durch einen Spalt, dann durch den einen Teil des Troges und fiel auf eine empfindliche Thermosäule, wie sie mit dem Hilgerschen Ultrarotspektrometer geliefert wird. Die Thermosäule gab in Verbindung mit einem empfindlichen Galvanometer von Hartmann und Braun eine sehr empfindliche Anordnung zur Messung der optischen Dichte des Sols ab. Fig. 1 bringt die für die belichtete und unbelichtete Probe aufgenommenen Kurven. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Es zeigte sich, daß nur im Falle des Silbers und Kupfers (beide nach Bredig) sich die Farbe des Sols ändert, und kein anderes von uns untersuchtes Sol wies nach der Belichtung irgend eine merkliche Farbänderung auf. Ebenso zeigte, wie schon gesagt, Kupfersol (Bredig) keinerlei Änderung der Koagulationswerte, trotz der großen Empfindlichkeit der jodometrischen Titrationsmethode. Beim Eisenhydroxydsol ergab eine eingehende Untersuchung der Ausflockung mit der Thermosäulenanordnung keinerlei

* R. B. Lal und K. N. Mathur, Ind. Journ. Med. Research **14**, 259, 1926.

Tabelle 1.

Kolloidale Lösung	Ladung der kolloidalen Teilchen	Besonderheiten des Sols	Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen im bestrahlten Sol cm/sec pro Einheit des Potentialgradienten	Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen im unbelichteten Sol cm/sec pro Einheit des Potentialgradienten
Silber	negativ	ungeschützt	$10{,}88 \cdot 10^{-5}$	$10{,}88 \cdot 10^{-5}$
Gold	negativ	Tannin als Schutzkolloid u. nicht dyalisiert	$10{,}41 \cdot 10^{-5}$	$10{,}44 \cdot 10^{-5}$
Kupferhydroxyd	negativ	Gelatine als Schutzkolloid, teilweise dialysiert	$8{,}81 \cdot 10^{-5}$	$8{,}88 \cdot 10^{-5}$
Kupferhydroxyd	positiv	Gelatine als Schutzkolloid:		
		a) teilweise dialysiert	$14{,}26 \cdot 10^{-5}$	$11{,}58 \cdot 10^{-5}$
		b) vollständig dialysiert	$15{,}64 \cdot 10^{-5}$	$15{,}71 \cdot 10^{-5}$
Eisenhydroxyd .	positiv	ungeschützt		
		a) teilweise dialisiert	$25{,}75 \cdot 10^{-5}$	$14{,}54 \cdot 10^{-5}$
		b) vollständig dialysiert	$14{,}19 \cdot 10^{-5}$	$14{,}19 \cdot 10^{-5}$

Änderung beim bestrahlten Sol. Nach beiden Methoden hätten sich selbst kleine Änderungen finden lassen.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse zeigen deutlich, daß, abgesehen von den teilweise dialysierten positiven Solen, d. h. Eisen und Kupfer, keine merkliche Änderung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit bei irgend einem anderen Sol auftritt. (Die Differenzen in der Tabelle liegen sicher innerhalb der experimentellen Beobachtungsfehler.) Selbst bei den beiden Ausnahmen verschwindet die Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit bei vollständiger Dialyse.

Diskussion. Crowther und Fairbrother haben beim ungeschützten Silbersol aus der Farbänderung zusammen mit einigen ultramikroskopischen Beobachtungen auf eine größere Dispersion der Solteilchen geschlossen. Wenn wir annehmen, daß sie unter vergrößerter Dispersion verstehen, daß die Solteilchen bei der Bestrahlung in noch kleinere Teilchen auseinandergefallen sind, so müssen wir danach notwendigerweise ein Zunehmen des elektrokinetischen Potentials der Doppelschicht erwarten. Jede solche Zunahme müßte sich durch ein Anwachsen der kataphoretischen Geschwindigkeit bemerkbar machen. Unsere Versuche zeigen keine derartige Änderung, und wir können also schließen, daß in dem Silbersol

tatsächlich keine Peptisation eingetreten ist. Dagegen werden die Teilchen des Silbersols wahrscheinlich während der Herstellung nicht als einzelne isolierte Teilchen, sondern als Haufen vorhanden sein, in denen jedes Teilchen seine eigene diffuse Schicht behält. Der Einfluß der Röntgenstrahlen könnte dann einfach der sein, daß sie diese Haufen in die einzelnen Teilchen zerstreuen. So kann eine Farbänderung ohne irgend eine Beeinflussung des elektrokinetischen Potentials entstehen. Hierauf ließe sich auch die vielleicht etwas größere Stabilität des Sols gegenüber Elektrolyten zurückführen. Bei dieser Vorstellung von der Wirkung der Röntgenstrahlen ist es, wenn wir annehmen, daß Sekundärelektronen für die Aufteilung der Haufen verantwortlich sind — wahrscheinlich dadurch, daß sie für Augenblicke ihre Ladung erhöhen —, notwendig, daß das Sol selbst eine negative Ladung hat. Mit positiven Solen könnte dagegen ein entgegengesetzter Effekt, d. h. ein stärkeres Zusammenballen eintreten. Crowther und Fairbrother haben beim positiven Kupfersol (Bredig) Anzeichen für eine geringe Koagulation gefunden.

Man sieht aus unseren Ergebnissen, daß alle diejenigen Sole, die stark geschützt und sehr stabil sind, keine Veränderung bei der Bestrahlung mit Röntgenlicht zeigen. Die meisten der von Crowther und Fairbrother benutzten Sole, die durch Strahlung beeinflußt wurden, waren ungeschützt und nicht ganz so stabil. Man kann also schließen, daß die stabileren Sole entweder von Röntgenstrahlen überhaupt nicht angegriffen werden, oder daß die verursachte Veränderung bei ihnen so klein ist, daß sehr viel längere Belichtungen nötig wären.

Interessant sind die teilweise dialysierten Sole. Von den vier derartigen von uns untersuchten Solen zeigten die beiden negativen Kolloide, nämlich Gold und Kupferhydroxyd, keine Änderung der Kataphorese bei der Belichtung, während die positiven Sole des Eisenhydroxyds und Kupferhydroxyds einen deutlichen Zuwachs der Wanderungsgeschwindigkeit nach der Bestrahlung aufwiesen. Besonders gut geht das aus Tabelle 2 hervor.

Man sieht deutlich, daß mit fortschreitender Dialyse der Belichtungseffekt abnimmt, bis nach einer zehntägigen Dialyse, nach der das Sol fast vollkommen frei von Elektrolyten war, die Belichtung mit Röntgenstrahlen überhaupt keinen Einfluß mehr hatte. Dies Ergebnis schließt sich den Beobachtungen des einen von uns* (S. S. Bhatnagar) über den Einfluß von Sonnenlicht auf die Koagulation von Kolloiden gut an.

---

* S. S. Bhatnagar, Kolloid-ZS. **33**, 159, 1923.

Tabelle 2.

Sol	Tag der Beobachtung	Wanderungsgeschwindigkeit		Zustand des Sols
		Belichtete Probe cm/sec	Unbelichtete Probe cm/sec	
Kupferhydroxyd, positiv	erster	$14{,}26 \cdot 10^{-5}$	$11{,}58 \cdot 10^{-5}$	teilweise dialysiert
	zwölfter	$15{,}64 \cdot 10^{-5}$	$15{,}71 \cdot 10^{-5}$	vollständig dialysiert
Eisenhydroxyd, positiv	erster	$25{,}75 \cdot 10^{-5}$	$14{,}54 \cdot 10^{-5}$	teilweise dialysiert
	zweiter	$19{,}05 \cdot 10^{-5}$	$14{,}15 \cdot 10^{-5}$	
	dritter	$16{,}20 \cdot 10^{-5}$	$14{,}74 \cdot 10^{-5}$	
	zehnter	$13{,}74 \cdot 10^{-5}$	$14{,}19 \cdot 10^{-5}$	vollständig dialysiert

Dort zeigte sich, daß die Wirkung des Sonnenlichtes am allergrößten ist, wenn die Kolloide mit Elektrolyten verunreinigt sind. Die Wirkung der Strahlen wurde einer Änderung in der Zusammensetzung des Systems Kolloid—Elektrolyt zugeschrieben. Es ist interessant, daß Bordet* und Friedmann** den Elektrolyten bei der Agglutination bakterieller Suspensionen durch Antikörper eine ähnliche Rolle zuschreiben wollen. Bordet bemerkt, daß „Agglutination nicht eintritt, wenn sowohl die Bakteriensuspension als auch das agglutinierende Serum vor der Mischung durch Dialysieren von Salzen befreit sind; daß aber, wenn man zu einer solchen Suspension ein wenig Natriumchlorid hinzufügt, Agglutination und Ausfällen der Bakterien sofort erfolgt". Das zeigt deutlich, daß beim gegenseitigen Koagulieren entgegengesetzt geladener Sole sowohl wie bei der Koagulation infolge von Bestrahlung das Vorhandensein eines Elektrolyten ein wesentlicher Faktor ist.

Der auffallende Unterschied im Verhalten der dialysierten und nicht dialysierten positiven Sole bei der Belichtung durch Röntgenstrahlen zwingt zu der Annahme, daß die Röntgenstrahlen die Solteilchen nicht primär angreifen, sondern mittels der im nicht dialysierten Sol enthaltenen Elektrolyte. In dem Maße, in dem diese Elektrolyte im Laufe der Dialyse allmählich entfernt werden, wird auch die Wirkung der Bestrahlung, die sich durch eine Vergrößerung des elektrokinetischen Potentials bemerkbar macht, kleiner. Die einzigen Elektrolyte, die in dem Eisenhydroxydsol vorhanden sein konnten, sind $FeCl_3$ und HCl, und im Kupferhydroxydsol $CuCl_2$, HCl und KCl. Wir kamen nun auf den Gedanken, die Wirkung der Röntgenstrahlen auf die Chloride des Fe und Cu zu untersuchen, denn wenn die Wirkung der Belichtung darin besteht, daß sie die

* Bordet, Ann. Inst. Pasteur **13**, 225, 1899.
** Friedmann, ZS. Immunität **21**, 520, 1914.

Hydrolyse der Chloride verstärkt, so wird auch die Ladungsvermehrung der Sole leicht verständlich. Denn nach den Gleichungen

$$FeCl_3 + 3\,H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3\,HCl$$

und

$$CuCl_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Cu(OH)_2 + 2\,HCl$$

muß jede Vermehrung der Chloridhydrolyse die Konzentration der H^+-Ionen vergrößern. Die peptisierende Wirkung der H^+-Ionen ist für positive Sole wohl bekannt*, auch weiß man, daß bei vermehrter Konzentration einer Säure oder ihrer H^+-Ionen das Sol oder der mit ihm in Berührung stehende Niederschlag eine größere positive Ladung bekommt. Dies zeigt sich als ein Zuwachs des elektrokinetischen Potentials.

Man könnte einwenden, daß in Eisenhydroxydsolen die Gegenwart von $FeCl_3$ einen stabilisierenden Einfluß ausübt. Jedoch ist hierfür nur das adsorbierte $FeCl_3$ verantwortlich zu machen, und daher würde das Verschwinden von etwas freiem $FeCl_3$ durch Hydrolyse bei der Belichtung in keiner Weise die Stabilität herabsetzen.

Der Einfluß von Röntgenstrahlen auf $FeCl_3$ und $CuCl_2$ wurde experimentell untersucht. Zwei gleiche Leitfähigkeitsgefäße wurden in die beiden Zweige einer $^1/_2$ Meter-Leitfähigkeitsbrücke geschaltet. Der eine der beiden Tröge wurde mit Röntgenstrahlen belichtet, während der andere abgeschirmt wurde. Beide Tröge enthielten ein auf $^1/_{10}$ Grad ablesbares Thermometer. Zu Anfang und nach zweistündiger Belichtung wurde auf Stromlosigkeit eingestellt. Zwei Gefäße wurden genommen, um den Einfluß der Temperatur oder irgend eines anderen möglichen Faktors auszuschalten. Nach der Ablesung wurde der Vergleichstrog durch einen Widerstandskasten ersetzt und der Widerstand des anderen Troges gemessen.

Die Röntgenstrahlen stammten von einer wassergekühlten Coolidgeröhre mit Molybdänantikathode, die mit 4 mA betrieben wurde. Die wassergekühlte Mo Röhre wurde der bei den früheren Versuchen benutzten luftgekühlten Wolframröhre vorgezogen, um jede Temperaturerhöhung im Troge zu vermeiden. Es folgen die Ergebnisse eines Versuches:

Konzentration der $FeCl_3$-Lösung	0,1 %
Belichtungsdauer	2 Stunden
Widerstand der Lösung vor der Belichtung	132 Ohm
Widerstand der Lösung nach der Belichtung	123 „
Daher Widerstandsabnahme der Lösung	9 „

* H. Freundlich, Colloid and Capillary Chemistry, S. 472, auch Mayer, Schaeffer und Terroine, C. R. **145**, 918, 1907.

Ebenso wurde beim $CuCl_2$ ein ähnlicher, aber numerisch kleinerer Effekt gefunden. So ist also unser Gedanke, daß $FeCl_3$ und $CuCl_2$ vermehrte Hydrolyse zeigen könnten, vollständig bestätigt worden; die Vermehrung der Hydrolyse bedingt eine Vermehrung der beweglicheren H^+-Ionen und infolgedessen eine vergrößerte Leitfähigkeit. Es kann jetzt kein Zweifel mehr darüber herrschen, daß unsere Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens dialysierter und nicht dialysierter Sole im wesentlichen richtig ist.

Dagegen stammt die negative Ladung in Kupferhydroxydsol gewiß von adsorbierten OH^--Ionen, und um irgend eine Änderung des elektrokinetischen Potentials im Sol hervorzurufen, müßte man die Konzentration der OH^--Ionen in der Lösung ändern. Hierfür gibt es aber unter unseren experimentellen Bedingungen keine Möglichkeit, da Cu keinerlei lösliches Hydroxyd bildet. Beim negativen Kupferhydroxydsol könnte KOH vorhanden sein. Hiervon wurde eine Lösung zwei Stunden lang von uns belichtet, ohne irgend eine Änderung der Leitfähigkeit oder Vermehrung der Ionisation zu zeigen. Daher ist in diesem Falle keine Möglichkeit für eine Änderung des elektrokinetischen Potentials bei der Belichtung mit Röntgenstrahlen vorhanden.

Lahore (Indien), University of the Punjab, Univ. Chem. Laboratories.

Über die longitudinale Verteilung der Photoelektronen.

Von **Antonio Carrelli** in Neapel.

(Eingegangen am 24. Mai 1929.)

In der vorliegenden Arbeit versucht Verfasser an die theoretische Behandlung von Sommerfeld anknüpfend mit der neuen Wellenmechanik die longitudinale Verteilung der Photoelektronen zu bestimmen. Während das Sommerfeldsche Ergebnis nur eine erste Annäherung ist für den Fall, daß die Wellenlänge in bezug auf die Atomdimensionen verhältnismäßig groß ist, bekommt man durch diese Rechnung eine Formel ohne jede Einschränkung für die Wellenlänge. Die Formel zeigt eine früher unbekannte Abhängigkeit von der Ordnungszahl des bestrahlten Stoffes.

Es ist bekannt, daß die neue Wellenmechanik das Problem der photoelektrischen Wirkung gelöst hat. Während es Wentzel* und Beck** gelang, die berühmte Einsteinsche Gleichung zu rechtfertigen, gelang es Sommerfeld***, außer der Deduktion des Gesetzes über die azimutale Verteilung, die Asymmetrie der Verteilung in Abhängigkeit von der Strahlfrequenz festzustellen, d. h. zu erklären, warum die Zahl der emittierten Photoelektronen in der Propagationsrichtung größer ist, als diejenigen in der entgegengesetzten Richtung.

Das theoretische Sommerfeldsche Ergebnis kann man kurz zusammenfassen, indem man sagt, daß der Winkel Θ des Halbierungskegels, d. h. desjenigen Kegels, der die Hälfte aller emittierten Elektronen in sich faßt, durch

$$\Theta = \frac{\pi}{2} - \frac{9}{10}\frac{v}{c}$$

gegeben ist.

Aber das Sommerfeldsche Ergebnis ist nur eine erste Annäherung in dem Falle, daß die Wellenlänge in bezug auf die Atomdimensionen verhältnismäßig groß ist.

Um das Problem der longitudinalen Verteilung im allgemeinen zu lösen, werden wir in ähnlicher Weise vorgehen, wie Wentzel und Sommerfeld, d. h. wir berechnen mit den Methoden der Wellenmechanik die Intensität I der Photoelektronenströmung oder nur denjenigen Teil davon, dessen Wert von der Größe des Winkels ϑ abhängig ist. Um den Wert für I zu bekommen, muß man, wie gewöhnlich, das Quadrat des Moduls für die für diese besondere Erscheinung charakteristische

---

* G. Wentzel, ZS. f. Phys. **40**, 574, 1926; **41**, 828, 1927.

** G Beck, ebenda **41**, 443, 1927.

*** A. Sommerfeld. Atombau usw. Wellenmechanischer Ergänzungsband. S. 211.

Funktion Ψ berechnen; es genügt aber, den Wert nur für denjenigen Teil von I zu finden, der mit dem Winkel ϑ veränderlich ist.

Wir bezeichnen mit x die Richtung der Ausbreitung der einfallenden Strahlen, mit y die Richtung des elektrischen Vektors und mit ψ_k die Eigenfunktion des Atoms mit Atomzahl Z im Anfangszustand, den wir als K-Zustand annehmen, da die photoelektrische Wirkung hauptsächlich von den Elektronen des K-Niveaus abhängig ist. Im Endzustand hat das Atom unter der Einwirkung der Strahlung ein Elektron verloren, das sich vom Atom mit einer kinetischen Energie E entfernt hat. Die zugehörige charakteristische Eigenfunktion ist eine des kontinuierlichen Spektrums. Nun ist

$$\psi_k = C e^{-\frac{Z}{a} r}, \tag{1}$$

wo C eine uninteressante Konstante ist, a ist der Radius des ersten Bohrschen Kreises für H ($a = 0{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm); die Eigenfunktion $\psi(E)$ des kontinuierlichen Spektrums ist gegeben durch

$$\psi(E) = \frac{C'}{r} e^{-i(ak r - \alpha)} P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi}, \tag{2}$$

wo C' und α zwei uninteressante Konstanten sind, k durch

$$k = \frac{2\pi}{h} m v = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2 m E}$$

gegeben ist und P_l^m die zugeordnete Kugelfunktion mit den zwei Indizes m und l ist. Wegen Hinzutretens dieses Faktors ist es zweckmäßig, die Eigenfunktion $\psi(E)$ des kontinuierlichen Spektrums mit zwei Indizes zu spezifizieren und $\psi_{lm}(E)$ statt $\psi(E)$ zu schreiben. Wenn wir mit λ die Wellenlänge der einfallenden Strahlen bezeichnen, so ist derjenige Teil von Ψ, der uns interessiert, durch

$$\Psi = \cdots \sum_m \sum_l A_{lm}(E)\, \psi_{lm}(E) \tag{3}$$

gegeben, wo

$$A_{lm} = \int \frac{\partial \psi_k}{\partial y} e^{-2\pi i \frac{x}{\lambda}} \bar{\psi}_{lm}(E)\, d\tau. \tag{4}$$

Die Integration ist über das ganze Gebiet zu erstrecken; $\bar{\psi}_{lm}$ bedeutet konjugiert zu ψ_{lm}.

Wenn man in (4) die Werte aus (1) und (2) einsetzt, z. B.

$$\frac{\partial \psi_k}{\partial y} = -\frac{C Z}{a} e^{-\frac{r}{a} r} \frac{y}{r},$$

so bekommt man folgendes

$$A_{lm} = -\frac{CZ}{a}\int e^{-\frac{z}{a}r-2\pi i\frac{x}{\lambda}+i(kr-\alpha)}\frac{1}{r}P_l^m(\cos\vartheta)\frac{y}{r}e^{-im\varphi}d\tau.$$

Benutzen wir Polarkoordinaten, in denen die Polarachse die Achse der x ist, so erhält man

$$x = r\cos\vartheta, \quad y = r\sin\vartheta\cos\varphi, \quad z = r\sin\vartheta\sin\varphi,$$
$$d\tau = r^2\sin\vartheta\, d\vartheta\, dr\, d\varphi.$$

A_{lm} wird dann

$$A_{lm} = \cdots\int_0^\infty e^{-\frac{z}{a}r+i(kr-\alpha)}r\,dr\int_0^\pi e^{-2\pi i\frac{r}{\lambda}\cos\vartheta}P_l^m(\cos\vartheta)\sin^2\vartheta\,dv\int_0^{2\pi}e^{-im\varphi}\cos\varphi\,d\varphi.$$

Wegen der Integration nach φ ergibt sich, daß A_{lm} nur dann von Null verschieden ist, wenn $m = 1$. Für $m = 1$ hat man

$$A_{l1} = \cdots\int_0^\infty e^{-\frac{z}{a}r+i(kr-\alpha)}r\,dr\int_0^\pi e^{-2\pi i\frac{r}{\lambda}\cos\vartheta}P_e^1(\cos\vartheta)\sin^2\vartheta\,d\vartheta.$$

Es genügt, die ersten Glieder A_{11} und A_{21} zu berechnen, weil schon das zweite Glied, wie sich zeigt, sehr wenig zum Verteilungsgesetz der Photoelektronen beiträgt. Wir haben

$$P_1^1 = \sin\vartheta, \quad P_2^1 = 3\sin\vartheta\cos\vartheta$$

und schreiben abkürzend

$$\frac{2\pi}{\lambda}r = x;$$

so entsteht

$$A_{11} = \cdots\int_0^\infty e^{-\frac{z}{a}r+i(kr-\alpha)}a\,r\,dr, \quad A_{21} = \int_0^\infty e^{-\frac{z}{a}r+i(kr-\alpha)}b\,r\,dr$$

mit

$$a = \int_0^\pi \sin^2\vartheta\, e^{-ix\cos\vartheta}\sin\vartheta\,d\vartheta, \quad b = 3\int_0^\pi \sin^2\vartheta\, e^{-ik\cos\vartheta}\cos\vartheta\sin\vartheta\,d\vartheta.$$

Die letzten Integrale lassen sich ausführen und liefern

$$a = 4\frac{1}{x^2}\left(\frac{\sin x}{x}-\cos x\right), \quad b = 12\,i\frac{1}{x^2}\left[\sin x-\frac{3}{x}\left(\frac{\sin x}{x}-\cos x\right)\right].$$

Wenn wir setzen

$$\frac{Z}{a}\frac{\lambda}{2\pi}-ik\frac{\lambda}{2\pi} = R,$$

so haben wir

$$A_{11} = \cdots \frac{\lambda^2}{4\pi^2} e^{-ia} \int_0^\infty e^{-Rx} \frac{1}{x} \left(\frac{\sin x}{x} - \cos x \right) dx$$

$$= \cdots \int_0^\infty e^{-Rx} \frac{1}{x} \left(\frac{\sin x}{x} - \cos x \right) dx,$$

$$A_{21} = \cdots 3i \frac{\lambda^2}{4\pi^2} e^{-ia} \int_0^\infty e^{-Rx} \frac{1}{x} \left[\sin x - \frac{3}{x} \left(\frac{\sin x}{x} - \cos x \right) \right] dx$$

$$= \cdots 3i \int_0^\infty e^{-Rx} \frac{1}{x} \left[\sin x - \frac{3}{x} \left(\frac{\sin x}{x} - \cos x \right) \right] dx.$$

Nun ist

$$\int_0^\infty e^{-Rx} \frac{1}{x} \left(\frac{\sin x}{x} - \cos x \right) dx = - \int_0^\infty e^{-Rx} \frac{d}{dx} \left(\frac{\sin x}{x} \right) dx$$

$$= - \left(\frac{e^{-Rx} \sin x}{x} \right)_0^\infty - R \int_0^\infty \frac{e^{-Rx} \sin x}{x} dx.$$

Wenn wir die Rechnung ausführen, erhalten wir

$$\int_0^\infty e^{-Rx} \frac{1}{x} \left(\frac{\sin x}{x} - \cos x \right) dx = 1 - R \frac{1}{2i} \lg \frac{R+i}{R-i}.$$

Andererseits ist

$$\int_0^\infty e^{-Rx} \frac{\sin x}{x} dx - 3 \int e^{-Rx} \frac{1}{x^2} \left(\frac{\sin x}{x} - \cos x \right) dx$$

$$= \frac{1}{2i} \lg \frac{R+i}{R-i} - 3\varphi(R),$$

wenn wir einführen

$$\varphi(R) = \int_0^\infty e^{-Rx} \frac{1}{x^2} \left(\frac{\sin x}{x} - \cos x \right) dx.$$

Aber

$$\frac{d\varphi(R)}{dR} = - \int_0^\infty e^{-Rx} \frac{1}{x} \left(\frac{\sin x}{x} - \cos x \right) dx$$

$$= \int_0^\infty e^{-Rx} \frac{d}{dx} \left(\frac{\sin x}{x} \right) = -1 + R \frac{1}{2i} \lg \frac{R+i}{R-i}.$$

Daraus folgt

$$\varphi(R) = -\frac{R}{2} + \frac{1}{2}\frac{1}{2i}\lg\frac{R+i}{R-i}(R^2+1) + \text{const.} \qquad (5)$$

Um die Konstante zu bestimmen, wollen wir in folgender Weise vorgehen: für $R = 0$ ist

$$\varphi(0) = \int_0^\infty \frac{1}{x^2}\left(\frac{\sin x}{x} - \cos x\right)dx = \frac{\pi}{4},$$

aber aus (5) bekommt man

$$\varphi(0) = \frac{1}{4i}\lg(-1) + \text{const.} = \frac{\pi}{4} + \text{const.}$$

Daraus schließen wir, daß

$$\text{const.} = 0.$$

Indem man einen Proportionalitätsfaktor mit K bezeichnet, erhält man schließlich folgendes

$$A_{11} = K\left[1 - \frac{R}{2i}\lg\frac{R+i}{R-i}\right],$$

$$A_{21} = K\,3i\left[\frac{1}{2i}\lg\frac{R+i}{R-i} + \frac{3}{2}R - \frac{3}{2}\frac{1}{2i}\lg\frac{R+i}{R-i}(R^2+1)\right].$$

Die Funktion Ψ, die uns interessiert, wird

$$\Psi = \cdots A_{11}\psi_{11} + \cdots A_{21}\psi_{2i} = \cdots\left[1 - \frac{R}{2i}\lg\frac{R+i}{R-i}\right]P_1^1(\cos\vartheta)\cos\varphi$$

$$+ \cdots 3i\left[\frac{3}{2}R\left(1 - \frac{R}{2i}\lg\frac{R+i}{R-i}\right) - \frac{1}{2}\frac{1}{2i}\lg\frac{R+i}{R-i}\right]P_2^1(\cos\vartheta)_x\cos\varphi,$$

d. h.

$$\Psi = \cdots\left\{1 + i\,9\left[\frac{3}{2}R - \frac{1}{2}\,\frac{\dfrac{1}{2i}\lg\dfrac{R+i}{R-i}}{1 - \dfrac{R}{2i}\lg\dfrac{R+i}{R-i}}\right]\cos\vartheta\right\}\sin\vartheta\cos\varphi \qquad (6)$$

Das Quadrat des Moduls von Ψ gibt uns das Gesetz der Variation der Intensität I der Photoelektronenströmung in Funktion des Winkels ϑ und des Winkels φ. Für den letzteren bekommt man das $\cos^2\varphi$-Gesetz, das von Kirchner experimentell bestätigt worden ist; für den Winkel ϑ bekommt man in erster Annäherung das $\cos^2\vartheta$-Gesetz, aber das Vorhandensein des Gliedes mit $\cos\vartheta$ in (6) modifiziert das Gesetz der longitudinalen Verteilung in dem Sinne, daß das Maximum der Intensität bei

einem Winkel $\vartheta < 90^0$ auftritt. Das Verteilungsgesetz gilt ohne jegliche Beschränkung für die Wellenlänge; wenn man sich erinnert, daß

$$R = \frac{\lambda}{2\pi}\left(\frac{z}{a} - i\,k\right)$$

ist, wird

$$|\psi|^2 = \cdots$$

$$\left\{1 + i\,9\left[\frac{3}{2}\left(\frac{z}{a} - i\,k\right)\frac{\lambda}{2\pi} - \frac{1}{2}\,\frac{\frac{1}{2i}\lg\dfrac{\left(\frac{z}{a} - i\,k\right)\frac{\lambda}{2\pi} + i}{\left(\frac{z}{a} - i\,k\right)\frac{\lambda}{2\pi} - i}}{1 - \dfrac{\left(\frac{z}{a} - i\,k\right)\lambda}{2i\,2\pi}\lg\dfrac{\left(\frac{z}{a} - i\,k\right)\frac{\lambda}{2\pi} + i}{\left(\frac{z}{a} - i\,k\right)\frac{\lambda}{2\pi} - i}}\right]\cos\vartheta\right\}^2 \sin^2\vartheta\cos^2\varphi. \tag{7}$$

Es ist sehr schwer, aus (7) irgendwelchen Hinweis auf den Gang des Maximum von $|\psi|^2$ mit dem Variieren von ϑ in Funktion von λ und Z zu erhalten. Es sei hier bemerkt, daß man, wenn man Z/a und k durch den aus der Bohrschen Theorie und Einsteinschen Gleichung gewonnenen Wert ersetzt, erhält

$$\operatorname{mod} R = \left\{\left(\frac{Z^2}{a^2} + k^2\right)\frac{\lambda^2}{4\pi^2}\right\}^{1/2} = \left(\frac{8\pi^2 m}{h}\,\frac{c}{\lambda}\,\frac{\lambda^2}{4\pi^2}\right)^{1/2} = \left\{\frac{2mc\lambda}{h}\right\}^{1/2}$$

und wenn man zu den Zahlen übergeht, so ist

$$\operatorname{mod} R = \left\{\frac{\lambda}{0{,}0121}\right\}^{1/2} 10^4.$$

Für nicht außerordentlich harte X-Strahlen ergibt sich immer $\operatorname{mod} R > 1$, aber für die Wellenlänge der Größenordnung 0,1 Å ist $\operatorname{mod} R$ nicht so groß, daß die höheren Potenzen als vernachlässigbar betrachtet werden könnten. Nun ist

$$\frac{1}{2i}\lg\frac{R+i}{R-i} = \frac{1}{R} - \frac{1}{3}\,\frac{1}{R^3} + \frac{1}{5}\,\frac{1}{R^5} - \cdots$$

Wenn wir in (6) $\dfrac{1}{2i}\lg\dfrac{R+i}{R-i}$ durch diese Reihe ersetzen und wenn wir mit dem ersten Gliede der Entwicklung uns begnügen, so werden wir die Sommerfeldsche Formel wiederfinden, d. h.

$$|\psi|^2 = \cdots\left\{1 + \frac{18}{5}\,\frac{\vartheta}{c}\cos\vartheta\right\}\sin^2\vartheta\cos^2\varphi. \tag{8}$$

Wenn aber die Entwicklung fortgesetzt wird, so bekommt man folgendes:

$$|\Psi| = \cdots \left\{ 1 + \left[\frac{18}{5} \frac{2\pi}{\lambda} \frac{k - i\frac{Z}{a}}{\frac{Z^2}{a^2} + k^2} - \frac{81}{14} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^3 \frac{\left(3\frac{Z^2}{a^2}k - k^3\right) - i\left(\frac{Z^3}{a^3} - 3\frac{Z}{a}k^2\right)}{\left(\frac{Z^2}{a^2} + k^2\right)^3} \cos\vartheta \right] \right\} \sin\vartheta \cos\varphi.$$

Nun ist

$$\frac{2\pi}{\lambda} \frac{k}{\frac{Z^2}{a^2} + k^2} = \frac{1}{2}\frac{v}{c}; \qquad \frac{\frac{Z^2}{a^2}}{\left(\frac{Z^2}{a^2} + k^2\right)^2} \frac{4\pi^2}{\lambda^2} = \frac{Rh}{mc^2} Z^2,$$

wo R die Rydbergsche Konstante ist; wenn wir daher den Mod. von Ψ ins Quadrat erheben und das sehr kleine Glied mit $\cos^2\vartheta$ vernachlässigen, so bekommen wir folgendes:

$$|\Psi|^2 = \cdots \left\{ 1 + \frac{18}{5}\frac{v}{c}\left[1 - \frac{135}{56}\frac{Rh}{mc^2} Z^2 + \frac{45}{112}\frac{v^2}{c^2} \right] \cos\vartheta \right\} \sin^2\vartheta \cos^2\varphi. \qquad (9)$$

Der Koeffizient von $\frac{v}{c}\cos\vartheta$ in (9) ist nicht mehr $\frac{18}{5}$, wie jener von Sommerfeld in der ersten Annäherung berechnete, sondern er wird für einen gegebenen Wert von v/c mit Zunehmen der Atomzahl Z kleiner, und für konstantes Z wächst er mit der Geschwindigkeit der Photoelektronen.

Wenn man zu den Zahlen übergeht, so bekommt man folgendes:

$$|\Psi|^2 = \cdots \left\{ 1 + \frac{18}{5}\frac{v}{c}\left[1 - 6{,}41 \cdot 10^{-5} Z^2 + 0{,}40\frac{v^2}{c^2} \right] \cos\vartheta \right\} \sin^2\vartheta \cos^2\varphi. \qquad (9')$$

Zum Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen empfiehlt es sich, eine von Williams eingeführte Quantität zu benutzen. Dieser Autor bemerkt, daß auf Grund der alten Quantentheorie der Impuls des Photoelektrons in Richtung der Strahlenausbreitung gleich $h\nu/c$ ist; während

aus der Sommerfeldschen Wellentheorie folgt, daß der mittlere Impuls μ durch

$$\mu = \sigma \frac{h\nu}{c}$$

gegeben ist, wo $\sigma = \frac{18}{5}\frac{4}{10} = 1{,}44$. Folglich ist es geeignet, auf Grund von (9') die Werte von σ für verschiedene Geschwindigkeiten zu berechnen. Man erhält

$$\sigma = \frac{4}{10}\frac{18}{5}\left[1 - 6{,}41 \cdot 10^{-5} \cdot z^2 + 0{,}40\,\frac{v^2}{c^2}\right].$$

Die folgende Tabelle enthält einige Resultate.

	λ	v/c	σ
N_2	0,6 Å	0,28	1,44
A_r	2,14	0,10	1,40
	0,10	0,68	1,61
K_r	0,76	0,10	1,33
	0,10	0,66	1,53

So ergibt sich, daß unter geeigneten Bedingungen der Einfluß der Atomzahl und der Strahlenhärte meßbar wird. Genaue Messungen von Williams, Nuttall und Barlow* haben gezeigt, daß für $\lambda = 0{,}60$ Å in N_2 und O_2 σ den Wert 1,40 hat, der mit dem theoretischen Ergebnis gut zusammenpaßt, sei es mit (8), sei es mit (9), weil Z und v/c nicht sehr groß sind. Für sehr schwere Atome und für sehr harte Strahlen gibt es nicht viele experimentelle Daten. Auger findet für Ar einen zu niedrigen Wert ($\sigma = 1{,}30$ für $\lambda = 0{,}71$ Å und $\lambda = 0{,}21$ Å).

Weitere Untersuchungen werden die Abhängigkeit von der Atomzahl und von der Photoelektronengeschwindigkeit zur Erscheinung bringen können.

* Williams, Nuttall und Barlow, Proc. Roy. Soc. Dec. 1928; Williams, Nature **123**, 565, 1929.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Wien.)

Eine neue Formel zur Darstellung der Helladaptation des menschlichen Auges in Abhängigkeit von Reizstärke und Wirkungszeit bei weißen Lichtreizen.

Von **Herbert Schober** in Wien.

(Eingegangen am 3. Juni 1929.)

In dieser Arbeit wird eine neue Formel gegeben, um die Abhängigkeit der Helladaptation des menschlichen Auges von der Intensität des zugestrahlten Reizlichtes und der Wirkungsdauer des Reizes zu bestimmen. Ausgehend von der Haschek-Lasareffschen photochemischen Theorie des Sehens, stellt sie nichts anderes als eine entsprechende Erweiterung der bereits dort gegebenen Formel dar, indem damals vernachlässigte Korrekturglieder dazugefügt werden. Die Annahme der Monomolekularität des photochemischen Prozesses wird weiterhin aufrecht erhalten, lediglich in der Erklärung des Zuführungsvorganges der neuen lichtempfindlichen Substanzen bzw. der Abfuhr der verbrauchten Sehstoffe wird eine Änderung gegen früher bemerkbar. Die Formel wird über ein weiteres Gebiet der Empfindlichkeit mit den Versuchswerten verglichen und vollständige Übereinstimmung mit diesen festgestellt.

Bekanntlich folgt die Abnahme der Empfindlichkeit des menschlichen Auges, die sogenannte Helladaptation, einer für alle Beobachter ziemlich gleichartigen Exponentialkurve, wie sie etwa von Kravkov*, Schober und Triltsch** und anderen bestimmt wurde.

Die von Haschek*** und Lasareff**** entwickelten Theorien eines photochemischen Netzhautprozesses gestatten uns, für diese Adaptation mathematische Formeln aufzustellen, derart, daß die physiologische Empfindlichkeit E des Auges gegeben ist als Funktion der Reizintensität J und der Wirkungszeit t vermittels der Gleichung

$$E = \frac{\varrho}{\sigma J + \varrho} + \left(E' - \frac{\varrho}{\sigma J + \varrho}\right) e^{-(\sigma J + \varrho) t} \dagger \qquad (1)$$

* S. W. Kravkov, Über die Adaptation des Auges an farbige Lichtreize. Journ. f. Physiol. und Neurol. **36**, 1928, Nr. 1/2.

** M. Triltsch, Über Ermüdungserscheinungen des Auges in ihrer Abhängigkeit von Zeit und Helligkeit. Unveröff. Diss. Wien 1917. H. Schober und M. Triltsch, Die Abnahme der Empfindlichkeit des Auges unter der Einwirkung konstanter Lichtreize. Wien. Ber. **137** [2a], 539ff., 1928.

*** E. Haschek, Ein Beitrag zur Young-Helmholtzschen Theorie. Wien. Ber. **137** [2a], 513ff., 1928.

**** P. Lasareff, Recherches sur la theorie ionique de l'excitation, Moskau 1918.

† Dabei bedeuten E' die Empfindlichkeit zu Beginn des Prozesses (die natürlich bei vollkommener Dunkeladaptation $= 1$ zu wählen ist), σ die für den photochemischen Prozeß und ϱ die für die Regeneration der Sehsubstanz charakteristische Konstante, e ist die Basis der natürlichen Logarithmen.

Da der Wert einer derartigen Formel nicht nur für die gewöhnliche Photometrie ein ungeheuer großer ist — man denke etwa an die jetzt quantitativ ermittelbaren Fehler, welche dadurch gemacht werden, daß man Intensitäten auf ermüdeten und nicht ermüdeten Netzhautteilen miteinander vergleicht —, sondern da diese Formel auch, wie kürzlich Frodl und Haschek* an Experiment und Theorie zeigen konnten, in ganz anderen Fragen, wie etwa der Gültigkeitsgrenze des Talbotschen Mittelungsgesetzes eine Rolle spielt, so wird es immerhin von einigem Interesse sein, sich die Frage vorzulegen, ob die Genauigkeitsgrenze in der Übereinstimmung zwischen der theoretisch gefundenen Formel und den zugehörigen Versuchen bereits vollkommen erreicht ist, oder ob es günstiger wäre, jene durch Wahl eines anderen Ansatzes noch zu verbessern.

Haschek und Lasareff haben ihre Formeln ja unter der Voraussetzung aufgestellt, daß die photochemischen Prozesse auf der Netzhaut monomolekular verlaufen, also reine Zerfallsprozesse sind, und daß die Regeneration direkt proportional der Menge der im Auge zufolge dieses Zerfallsprozesses angesammelten Abfallstoffe erfolge. Denn nur mit Hilfe dieser Annahmen konnte die Differentialgleichung

$$\frac{dS}{dt} = -\sigma J S + \varrho (S_0 - S)^{**} \qquad (2)$$

aufgestellt werden, als deren Integral der Ansatz (1) — natürlich unter entsprechender Berücksichtigung der Anfangsbedingungen*** — erscheint.

Da diese beiden Voraussetzungen, nämlich Monomolekularität und lineare Regeneration, eine gewisse Willkür beinhalten, so ergibt sich vorerst die Fragestellung, ob es nicht günstiger wäre, von vornherein vermittelst irgend einer anderen Annahme über den chemischen bzw. den

* E. Haschek, Über die Grenzen des Talbotschen Gesetzes. Wien. Ber. 138 [2a], 37ff., 1929.

** In dieser Gleichung soll S die Menge der zur Zeit t auf der Netzhaut angehäuften, S_0 die maximalmögliche, also bei vollständiger Dunkeladaptation aufgespeicherte Menge an lichtempfindlicher Sehsubstanz bedeuten. Dann wird die Menge der Abfallstoffe gegeben durch $S_0 - S$, und infolgedessen liefert das zweite Glied der rechten Seite den Anteil der Regeneration. Das erste Glied stellt den gewöhnlichen monomolekularen photochemischen Zerfall dar.

*** Diese sind dadurch gegeben, daß die Sehstoffmenge zur Zeit $t = 0$ den bestimmten vorgegebenen Wert Σ annehmen muß (im allgemeinen Falle ist Σ natürlich kleiner als S_0). Zur Zeit $t = \infty$ folgt schon aus der Differentialgleichung der konstante asymptotische Adaptationswert

$$\overline{E} = \frac{\varrho}{\sigma J + \varrho}.$$

Abführungsprozeß, die den wirklichen Verhältnissen mehr gerecht wird, zu approximieren.

Das wäre natürlich nur in dem Falle möglich, wo das Experiment noch eine Entscheidung über allenfalls vernachlässigte Glieder höherer Ordnung zuläßt. Könnte man aber mit den bis jetzt durchgeführten Versuchen diese Entscheidung nicht treffen, so wäre es immerhin noch nicht ausgeschlossen, daß durch Ausgleich der über ein größeres Intensitätsgebiet als bisher aufgenommenen Ermüdungskurven, also Berücksichtigung der Werte sowohl bei den größten (Sonne) als den kleinsten Lichtintensitäten (Mond), eine Entscheidung zustande gebracht würde. Die Haschek-Lasareffsche Gleichung wäre dann eine für den praktischen Bedarf äußerst wertvolle und bequem zu handhabende Näherungsformel, die erst bei sehr großen Helligkeitsintervallen durch ein Korrekturglied verbessert werden müßte. Mit anderen Worten hätten wir dadurch einen ähnlichen Fall, wie er sich beim bekannten Newtonschen linearen Strahlungsgesetz findet, welches im engen Temperaturbereich eine bequeme und innerhalb der Meßfehlergrenzen von der Stefan-Boltzmannschen Formel kaum unterscheidbare Approximation darstellt.

Während der Prüfung der Ermüdungskurven in der in Fußnote **, S. 702 zitierten Arbeit wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei fast allen photometrischen Vergleichsversuchen, die zur Ermittlung der Helladaptationswerte führen sollen, der Fehler gemacht wird, die Empfindlichkeit des später belichteten Netzhautteiles gleich der für die Dunkeladaptation zu setzen*.

Das kann aber schon deshalb nicht geschehen, weil Irradiation und nervöse Erscheinungen, wie Zucken des Auges im Moment der ersten

---

* In der Regel sind diese Apparaturen folgendermaßen angeordnet: Durch Lichtquellen der gleichen Farbqualität und Sättigung werden zwei verschiedene Photometerfelder beleuchtet, und zwar nach der von Triltsch benutzten Methode so, daß das eine Feld längere Zeit auf das Auge einwirkt, während das andere noch dunkel bleibt. Nach einer gemessenen Zeit wird die dem anderen, dessen Intensität natürlich geringer ist, vorgeschaltete Blende geöffnet und der Versuch mit verschiedenen Intensitäten so lange eingestellt, bis im Moment des Öffnens Empfindungsgleichheit besteht. Dann kann man das Verhältnis der Empfindlichkeiten einfach gleich dem Verhältnis der Reizstärken setzen. Würde man nun die später belichteten Netzhautpartien als dunkeladaptiert, statt, wie es in Wirklichkeit ist, als nur 80 bis 90% empfindlich bezeichnen, so würde man sehr starke Fehler begehen. Auch die von Kravkov gewählte etwas andere Meßmethode ist von diesem Moment nicht frei. Sie vergleicht einen bereits lange Zeit wirkenden, also stationär gewordenen Reiz mit einem anderen, der nicht, wie in unserer Methode, eben zu wirken beginnt, sondern der bereits eine gewisse Zeit hindurch wirksam war. Der Moment der Helligkeitsgleichheit wird abgestoppt.

Belichtung, immer bewirken werden, daß auch die sogenannten lichtgeschützten Netzhautteile eine gewisse Vorbelichtung erfahren.

Da aber gerade zu Beginn des photochemischen Prozesses die Zerfallskurve ihr stärkstes Gefälle aufweist, sind auch die Verluste an Sehstoffen ziemlich groß. Aus der am Schlusse dieses Aufsatzes gebrachten Tabelle ist ersichtlich, daß sie je nach der eingestrahlten Lichtintensität und Reizdauer (denn letztere vergrößert die Wahrscheinlichkeit von Augenzuckungen) Werte bis zu 15% erreicht.

Für die Praxis des Photometers scheint diese Korrektur an der Formel vollkommen auszureichen, da sie die Übereinstimmung zwischen den Meßresultaten und der Theorie bereits bis an die photometrische Fehlergrenze, d. h. 1 bis 5%, heranbringt.

Auffallend blieb nur, daß immer noch eine zwar kleine, aber systematische (natürlich innerhalb der eben genannten Fehlergrenze gelegene) Abweichung auch durch die so korrigierte Formel nicht beseitigt werden konnte.

An der Apparatur und Methode, welche Schober und Triltsch verwendet hatten (siehe Anmerkung **, S. 702), konnte sie nicht liegen, weil auch die auf ganz andere Weise und von uns vollständig unabhängig aufgenommenen Kurven (Kravkov) diese Abweichung zeigen.

Durch diese Gründe wurde ich bewogen, den Versuch zu machen, unter Zugrundelegung einer anderen Annahme eine neue Formel aufzustellen. Diese ist zwar infolge ihres Baues für die Praxis weniger brauchbar als jene, welche Haschek und Lasareff angegeben haben, dafür aber scheint sie den tatsächlichen Vorgängen mehr gerecht zu werden. Weil sie auf der Annahme höher molekularer Prozesse beruht, so kann sie als Erweiterung der Haschekschen Approximationsformel gelten.

Die Differentialgleichung (2) enthält, wie schon erwähnt, außer dem konstanten Gliede ϱS_0 zwei Linearfunktionen in S, welche sich aus den Annahmen der Monomolekularität bzw. linearen Regeneration ergeben. Wollte man die Formel (1) unter der Voraussetzung eines etwas bimolekularen Prozesses oder quadratischer Regenerationsproportionalität aufstellen, so würde man auf Differentialgleichungen stoßen, die sich infolge ihres Baues nicht mehr geschlossen integrieren lassen.

Man braucht aber diesen Weg gar nicht einzuschlagen, sondern kann sich auf ganz andere Weise viel leichter helfen. Da der monomolekulare Prozeß als erste Approximation betrachtet werden kann, so müssen wir zu höheren Lösungen einfach durch Erweiterung der entsprechenden

Glieder in der Gleichung (1) gelangen. Allerdings ist es von großem Werte, vorerst noch eine andere Überlegung vorzunehmen. Will man nämlich die Erweiterung auf höherwertige Prozesse ausführen, so ist es gut zu wissen, welcher der beiden Prozesse, der photochemische oder der Regenerationsprozeß, oder ob beide für einen derartigen Versuch in Betracht kommen.

Die später noch zu erwähnenden Gründe haben mich dazu bewogen, eine Nichtlinearität nur für den zweiten Fall, also für die Regeneration anzunehmen. Infolgedessen wird auch bei der Erweiterung der Integralform (1) nur mehr ein den Faktor ϱ enthaltendes Glied, das außerdem von I unabhängig ist, in Betracht zu ziehen sein. Diese Gleichung wollen wir nun zuerst in ihrer ursprünglichen Form als Integral der Gleichung (2) aufschreiben. Da die physiologische Empfindlichkeit der Netzhaut nach Haschek durch den Bruch

$$E = \frac{S}{S_0} \tag{3}$$

definiert wird, so folgt

$$\varrho = \frac{S_0 \varrho}{\sigma J + \varrho} (1 - e^{-(\sigma J + \varrho) t}) + \Sigma e^{-(\sigma J + \varrho) t}. \tag{4}$$

Durch Erweiterung unter Annahme einer entsprechend anderen Regeneration wird daraus die Gleichung

$$\varrho = \frac{\varrho S_0}{\sigma J + \varrho} + e^{-(\sigma J + \varrho) t} \left[\Sigma - \frac{\varrho S_0}{\sigma J + \varrho} + \varrho (S_0 - S) \right]. \tag{5}$$

Dadurch, daß man in diese wieder die Empfindlichkeit E einführt, kommt man auf die bequemere, zur Diskussion besser geeignete Form

$$E = \overline{E} + e^{-(\sigma J + \varrho) t} [E' - \overline{E} + \varrho (1 - E)]. \tag{6}$$

Der praktische Nachteil dieser Gleichung liegt vor allem darin, daß die rechte Seite das auszurechnende E noch einmal im eingeklammerten Ausdruck enthält. Man kann sich aber auch hier wieder ohne besonders umständliche Rechnerei am besten so helfen, daß man vorerst dieses Korrekturglied wegläßt, also die Empfindlichkeit nach der Haschek-Lasareffschen Gleichung bestimmt und diese dann durch Berücksichtigung des Summanden $\varrho (1 - E)$ korrigiert, wobei es natürlich keinen wesentlichen Fehler ausmacht, daß statt des richtigen Wertes für die Empfindlichkeit der aus der Haschek-Lasareffschen Gleichung gewonnene Wert eingesetzt wird. Die Bedeutung dieser Formel für das praktische Rechnen ist ja ohnehin gering.

Die Gründe, welche dazu geführt haben, lediglich am Regenerationsglied eine Korrektur vorzunehmen, waren die folgenden:

Schon viel früher war es Hecht* gelungen, auf ganz anderem Wege einen Wahrscheinlichkeitsbeweis für den monomolekularen Sehstoffprozeß zu liefern. Er bestimmte die Isotherme des photochemischen Verfalles am Sehpurpur als monomolekular. Wenn nun auch der Sehpurpur die eigentliche lichtempfindliche Substanz des Stäbchensehens zu sein scheint und mit dem Zäpfchensehen des Tages, dessen photochemisch empfindliche Substanzen bis heute unbekannt geblieben sind, gar nichts zu tun haben dürfte, so gibt dieses Resultat doch immerhin Anlaß für einen Analogieschluß. Denn die ganze Haschecksche photochemische Theorie, deren Erfolge bei der Erklärung der meisten physiologisch-optischen Erscheinungen nicht wegzuleugnen sind, beruht ja ursprünglich auf der Annahme, daß das Auge in seinen Ermüdungsprozessen sich den anderen Körperorganen, wie etwa den Muskeln und Nerven, analog verhalten wird. Die Ähnlichkeit im Bau der verschiedensten organischen Vorgänge dürfte also sicher eine berechtigte Annahme darstellen.

Aber auch andere Gründe lassen sich noch für die Monomolekularität des Prozesses anführen: So zeigt der photochemische Vorgang eine unbedingte und selbstverständliche Abhängigkeit von der zugestrahlten Reizintensität. Eine solche Abhängigkeit müßte aber auch in ein Korrekturglied eingehen. Das mir bekannte ziemlich große Versuchsmaterial scheint aber etwas derartiges nicht aufzuweisen. Die Korrektur ist vielmehr bei allen Kurven, sogar bei jenen, welche im intensivsten Sonnenlicht aufgenommen wurden, ungefähr die gleiche. Diese Unabhängigkeit von der Reizstärke ließ sich am besten auf dem von mir eingeschlagenen Wege begründen**.

Frau Dr. Triltsch hatte die Liebenswürdigkeit, neues Versuchsmaterial durch Aufnahme der Ermüdungskurven bei der überaus intensiven Beleuchtung direkten Sonnen- und sommerlichen Tageslichtes zur Verfügung zu stellen. Freilich treten — wie schon in anderen Arbeiten mehrmals erwähnt wurde — bei so hohen Reizwerten auch dementsprechend starke Abweichungen vom Mittelwert in den einzelnen Meßergebnissen auf, da ja der nervöse Zuführungsapparat für die Sehstoffe in ungebührlich hohem Ausmaß in Anspruch genommen wird.

* E. Hecht, Journ. gen. physiol. **3**, 10, 1920.

** Selbstverständlich ist aber der Fall hoher molekularer Prozesse dadurch nicht unbedingt ausgeschlossen. Findet ein solcher statt, so können wir dennoch ruhig mit dem monomolekularen rechnen, da die Abweichungen unter die Fehlergrenze fallen.

Die am Schluß angefügte Tabelle enthält in ihrer ersten Spalte die von Dr. Triltsch in der in Fußnote **, S. 702 zitierten Arbeit aufgenommenen Kurven bei zwei verschiedenen Intensitäten in willkürlichem Maße. Die zweite Spalte bringt die nach der Haschek-Lasareffschen Adaptationsformel ohne irgendwelche Korrektur gerechneten Ermüdungswerte, die dritte jene, welche unter Voraussetzung der in Spalte 4 enthaltenen Anfangsempfindlichkeiten gewonnen wurden, und endlich enthalten die beiden letzten Spalten die nach der neuen Formel gerechnete Empfindlichkeit bzw. die Anfangsadaptation des später belichteten Netzhautteiles. Man sieht, wie sich die Korrekturen darin auswirken, daß einerseits die theoretische Kurve sich viel besser den experimentellen Ergebnissen anschmiegt, andererseits aber auch die Anfangsadaptation in Spalte 6 viel besser dargestellt wird als in Spalte 4, wo sie noch eine recht unstetige Funktion ist, obwohl sie natürlich als Wahrscheinlichkeitsfunktion einer Vorbelichtung durchaus stetigen Charakter aufweisen müßte.

Intensität des Reizes
(100 Watt-Glühlampe) in willkürlichen Maßeinheiten = 1.

t	E beob.	E ger.	E korr.	Adaptation %	E Neu. ger.	Adaptation %
0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
2	82,5	92,5	85,0	92	82,5	95,0
4	73,0	77,9	74,0	92	73,2	90,0
6	67,8	70,6	68,0	92	67,8	88,0
8	64,0	65,4	65,1	92	63,9	86,5
10	61,5	61,0	60,9	92	61,4	86,0
15	58,5	58,8	58,3	91	58,5	85,8
20	57,8	57,3	57,0	91	57,9	85,5
30	56,2	56,1	56,0	90	56,1	85,3
—	—	55,9	55,9	—	55,9	—
Intensität des Reizes $J = 4$.						
0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
2	79,0	90,5	82,6	90,0	79,0	87,0
4	68,4	73,6	68,6	90,0	68,7	85,0
6	61,5	64,8	61,8	90,0	61,5	84,8
8	57,9	60,4	58,2	90,0	58,0	84,7
10	54,6	54,4	53,0	89,0	54,6	84,5
15	51,2	50,7	49,9	89,0	51,1	84,5
20	49,1	48,4	48,3	89,0	48,7	84,5
30	47,9	47,4	47,4	88,0	47,5	84,5
—	—	47,2	47,2	—	47,2	—

Wien, im Mai 1929.

Ableitung der Dispersionsformel nach der Diracschen Theorie des Elektrons.

Von **K. Nikolsky** in Leningrad.

(Eingegangen am 8. Juni 1929.)

Die Dispersionsformel wird nach der Diracschen Theorie des Elektrons abgeleitet. Sie hat dieselbe Gestalt wie in der älteren Theorie. Der Unterschied gegen die ältere Dispersionsformel besteht in einer abgeänderten Bedeutung der Matrixelemente, die in die Formel eingehen. Die nach der neuen Theorie berechneten Matrixelemente der Störungsfunktion fallen mit den alten zusammen, wenn: 1. für das ungestörte Problem die Schrödingersche Gleichung eine genügende Annäherung darstellt, und 2. die Wellenlänge des einfallenden Lichtes groß ist im Vergleich zu den Atomdimensionen.

In der vorliegenden Arbeit haben wir versucht, das Problem der Streustrahlung auf der Grundlage der Diracschen Theorie † des Elektrons nach den Methoden der Schrödingerschen Störungstheorie †† zu behandeln.

Nach Dirac wird ein quantenmechanisches System mit einem Elektron durch die folgende Differentialgleichung beschrieben:

$$\left\{H_0 + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\right\}\psi_0 = 0. \tag{1}$$

Hier bezeichnet

$$H_0 = c(\alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 + \alpha_3 P_3) + m c^2 \alpha_4 - e\varphi,$$
$$\psi_0 = \psi_0(x, y, z, t, \zeta)$$

und

$$P_j = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{e}{c}A_j^0, \quad j = 1, 2, 3. \tag{2}$$

Die A_j^0 sind die Komponenten des Vektorpotentials, ζ ist die „spin-Variable", welche die Werte $\zeta = 1, 2, 3, 4$ annehmen kann, die α_i sind die Diracschen vierreihigen Matrizen.

Wir untersuchen die von einer linear polarisierten Lichtwelle

$$\mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_y = 0, \quad \mathfrak{E}_z = \frac{1}{2}\left\{E e^{2\pi i \nu\left(t-\frac{x}{c}\right)} + E^* e^{-2\pi i \nu\left(t-\frac{x}{c}\right)}\right\} \tag{3}$$

im Atomsystem (1) hervorgerufene Störung.

Es sei (1) die Gleichung des ungestörten Problems, wobei A_j^0 und φ die Zeit nicht enthalten sollen. Die normierten Eigenfunktionen des ungestörten Energieoperators, die wir als bekannt ansehen, seien $u_n(x, y, z, \zeta)$,

† P. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 610, 1928; **118**, 351, 1928.
†† E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) **80**, 437; **81**, 109, 1926.

wobei wir annehmen, daß sie dem Punktspektrum angehören. Die Lösung des ungestörten Problems schreiben wir in der Form

$$\psi_n^0 = u_n(x, y, z, \zeta)\, e^{-\frac{2\pi i}{h} E_n t}. \tag{4}$$

Um das Störungsglied H_1 zu erhalten, hat man die P_j von (2) durch

$$P_j = \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{e}{c} A_j^0 + \frac{e}{c} A_j \tag{5}$$

zu ersetzen, wo A_j das Vektorpotential der Lichtwelle ist.

Nach (1) und wegen $\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathfrak{A}$ können wir setzen:

$$\mathfrak{A}_x = \mathfrak{A}_y = 0, \quad \mathfrak{A}_z = -\frac{c}{4\pi i \nu}\left\{E e^{2\pi i \nu\left(t-\frac{x}{c}\right)} - E^* e^{-2\pi i \nu\left(t-\frac{x}{c}\right)}\right\}. \tag{6}$$

Das Störungsglied in der Wellengleichung lautet

$$H_1 = e\,\alpha_3\,\mathfrak{A}_z \tag{7}$$

und die Gleichung des gestörten Problems wird:

$$\left\{H_0 + H_1 + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\right\}\psi = 0. \tag{8}$$

Der Operator H_1 sowie der Energieoperator H_0 des ungestörten Problems sind „selbstadjungiert"; folglich können wir alle entsprechenden Sätze der Störungstheorie auf unseren Fall anwenden.

Wir machen zur Lösung der Gleichung (8) den Ansatz

$$\psi_n = \psi_n^0 + w_n(x, y, z, t, \zeta) \tag{9}$$

und vernachlässigen das Glied $H_1 w$.

Berücksichtigt man, daß die ψ_n^0 Eigenfunktionen des ungestörten Problems sind, so kommt:

$$\left\{H_0 + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\right\} w = -H_1 \psi^0. \tag{10}$$

Nach wohlbekannten Methoden† finden wir als Lösungen von (10):

$$w_n = \sum_j \frac{A_{nj} u_j}{\varepsilon_n - \varepsilon_j + h\nu} e^{\frac{2\pi i}{h}(\varepsilon_n + h\nu)t} + \sum_j \frac{A_{jn}^* u_j}{\varepsilon_n - \varepsilon_j - h\nu} e^{\frac{2\pi i}{h}(\varepsilon_n - h\nu)t}, \tag{11}$$

† E. Schrödinger, l. c.

wobei A_{nj} das Matrixelement

$$A_{nj} = e\int A_z\, u_n^*\, \alpha_3\, u_j\, d\omega$$

oder

$$A_{nj} = \frac{eEc}{4\pi i\nu}\cdot\int e^{-\frac{2\pi i\nu}{c}z}\, u_n^*\, \alpha_3\, u_j\, d\omega \tag{12}$$

bedeutet.

Die Formel fällt mit der entsprechenden Formel der Schrödingerschen Theorie zusammen, mit dem Unterschiede, daß wir nicht eine Funktion $u(x, y, z)$, sondern zweimal zwei Funktionen $(u_1, u_2, u_3, u_4) \equiv u(x, y, z, \xi)$ zu betrachten haben, und daß statt $\frac{1}{mc}\psi_n^*\cdot\frac{h}{2\pi i}\operatorname{grad}_z\psi_i$ in dem Matrixelement der Störungsfunktion der Ausdruck $u_n^*\,\alpha_3\,u_i$ steht.

Nach der nicht-relativistischen Quantentheorie ist das Matrixelement durch

$$\Phi_{ni} = \frac{ehE}{8\pi^2 m\nu}\int e^{-2\pi i\frac{\nu}{c}z}\,\psi_n^*\frac{\partial\psi_i}{\partial z}\,d\omega \tag{13}$$

oder

$$\Phi_{ni} = e\int A_z\,\psi_n^*\cdot\frac{h}{2\pi i m}\operatorname{grad}_z\psi_i\,d\omega \tag{13'}$$

gegeben, wo jetzt ψ_n die Eigenfunktion des Schrödingerschen Energieoperators bezeichnet.

Ist die Lichtwellenlänge $\lambda = c/\nu$ groß gegen die Atomdimensionen, so kann man den Faktor $e^{-\frac{2\pi i\nu}{c}z}$ in dem Integranden in (12) unterdrücken; ferner ist wegen der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen†:

$$\frac{eEc}{4\pi i\nu}\int u_n^*\,\alpha_3\,u_i\,e^{\frac{2\pi i}{h}(\varepsilon_n-\varepsilon_i)t}\,d\omega$$

$$= \frac{eE}{4\pi i\nu}\frac{d}{dt}\int z\,u_n^*\,u_i\,e^{\frac{2\pi i}{h}(\varepsilon_n-\varepsilon_i)t}\,d\omega. \tag{14}$$

Aus den obigen Identitäten ergibt sich:

$$A_{ni} \simeq \frac{eE}{4\pi i\nu}\frac{d}{dt}\int z\,u_n^*\,u_i\,e^{\frac{2\pi i}{h}(\varepsilon_n-\varepsilon_i)t}\,d\omega. \tag{15}$$

Diese Näherungsgleichung gilt also bei großer Lichtwellenlänge.

† V. Fock, ZS. f. Phys. **49**, 323, 1928.

Ferner gilt näherungsweise, falls für das ungestörte Problem die Schrödingersche Gleichung eine genügende Annäherung darstellt:

$$u_n^* u_i e^{\frac{2\pi i}{h}(\varepsilon_n - \varepsilon_i)t} \sim \psi_n^* \psi_i.$$

Folglich ist:

$$A_{ni} \sim \frac{eE}{4\pi i \nu} \frac{d}{dt} \int z \psi_n^* \psi_i \, d\omega, \tag{16}$$

und wegen der Schrödingerschen Gleichung, welcher die Funktionen ψ genügen:

$$\frac{d}{dt} \int z \psi_n^* \psi_i \, d\omega = \frac{h}{m 2\pi i} \int \psi_n^* \cdot \frac{\partial \psi_i}{\partial z} \, d\omega.$$

Das heißt

$$A_{ni} \sim \frac{Ehe}{8\pi^2 m \nu} \int \psi_n^* \frac{\partial \psi_i}{\partial z} \, d\omega, \tag{17}$$

was bei großem λ mit Φ_{ni} (13) übereinstimmt.

Folglich fällt im betrachteten Spezialfall der Ausdruck (11) mit dem nach der Schrödingerschen Gleichung berechneten zusammen; aber für kleine λ ist A_{nj} nach der Formel (12) zu berechnen.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Dr. V. Fock für die Anregung zu dieser Arbeit und seine fördernden Diskussionen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Leningrad, Phys. Institut d. Universität, Mai 1929.

Über eine mögliche Interpretation des elektromagnetischen Feldes des Lichtes.

Von **Felix Joachim v. Wiśniewski** in Łazin (Polen).

(Eingegangen am 10. Juni 1929.)

Es ist ein Versuch gemacht, eine Interpretation des elektromagnetischen Feldes des Lichtes zu geben, die die Wellenauffassung mit der Quantenauffassung vereinigen könnte.

In der vorliegenden Abhandlung wird der Versuch gemacht, dem elektromagnetischen Felde einer Lichtwelle eine Deutung zu geben, die als Brücke zwischen der Wellenauffassung und der Quantenauffassung dienen könnte.

Diese Deutung ist in den folgenden drei Annahmen enthalten.

1. Jedem Lichtquant ist ein elektrisches Moment zuzuschreiben.

2. Die Richtung und Intensität der elektrischen Feldstärke einer Lichtwelle bezeichnet die Richtung und mißt die Intensität der mechanischen Kraft, mit welcher die Gesamtheit der elektrischen Momente der Quanten auf eine ruhende elektrische Einheitsladung wirkt. Die magnetische Feldstärke der Lichtwelle wird durch den Lorentzschen Ausdruck der mechanischen Kraft definiert, mit welcher eine magnetische Kraft auf eine bewegte elektrische Einheitsladung wirkt.

3. Die Richtung des resultierenden elektrischen Momentes einer Gesamtheit von Lichtquanten ist mit der Richtung der elektrischen Feldstärke des Lichtes identisch. — Das elektromagnetische Feld einer Lichtwelle beschreibt also das Verhalten der elektrischen Momente einer sich fortpflanzenden Gesamtheit von Quanten.

Unten wird gezeigt, daß es möglich ist, auf Grund dieser Annahmen die bekannten Eigenschaften des Lichtes als eines Wellenvorganges, wie Polarisationsfähigkeit und Interferenzfähigkeit, in die Quantensprache zu übersetzen.

Für den mittleren Wert des elektrischen Momentes μ eines Quantes einer Gesamtheit von Quanten, welche gemäß der zweiten Annahme eine elektrische Feldstärke E hervorrufen, wird nach den früheren Ergebnissen des Verfassers folgender Ausdruck angenommen*:

$$\vec{\mu} = \frac{h\nu}{E} \cdot \frac{\vec{E}}{E}. \tag{1}$$

* ZS. f. Phys. **51**, 443, 1928; **55**, 221, 1929.

Auf Grund der beiden ersten Annahmen können wir die elektrische Feldstärke E einer Lichtwelle als Funktion der elektrischen Momente von Quanten berechnen.

Wenn wir bei der Berechnung der Kraft E, mit welcher eine Gesamtheit von gleichgerichteten elektrischen Momenten auf eine im Innern dieser Gruppe sich befindende elektrische Einheitsladung wirkt, dieselbe Methode benutzen, die von Maxwell zur Berechnung der magnetischen Kraft angegeben ist, mit welcher ein Magnet auf eine in seinem Innern liegende magnetische Einheitsladung wirkt, so finden wir, daß sie gleich

$$4\pi N_0 \cdot \mu$$

ist.

N_0 bezeichnet hier die Dichte der Quanten und μ das mittlere elektrische Moment von Quanten, welche in der unmittelbaren Nähe der Einheitsladung liegen.

Nach der zweiten Annahme soll diese Kraft der elektrischen Feldstärke E dieser Gesamtheit von Lichtquanten gleich sein.

Es folgt also, daß:

$$\vec{E} = 4\pi N_0 \vec{\mu}. \tag{2}$$

Dieser Ausdruck verknüpft die Wellengröße E mit den Quantengrößen N_0 und μ.

Die elektrische Feldstärke E einer Gesamtheit von Quanten mit beliebig gerichteten elektrischen Momenten erhalten wir durch Verallgemeinerung des Ausdruckes (2).

Es folgt also:

$$\vec{E} = 4\pi \Sigma N_{0i} \vec{\mu_i} = 4\pi \vec{\mu} \left(\sum_1^{N_0} i_n \right) \qquad (i_n = -1; +1). \tag{2a}$$

Die Summe bezieht sich auf Gruppen von gleichgerichteten elektrischen Momenten von Quanten.

Durch Einsetzen des Ausdruckes (1) von μ in (2) und (2a) erhalten wir:

$$\frac{E^2}{4\pi} = N_0 h\nu \qquad \text{und} \qquad \frac{E^2}{4\pi} = h\nu \left(\sum_1^{N_0} i_n \right) \tag{3}$$

Da die Energiedichte $\left[\frac{E^2}{4\pi} + \frac{H^2}{8\pi} \right]$ des elektromagnetischen Feldes einer Lichtwelle wegen der Gleichheit von E und H gleich

$$\frac{E^2}{4\pi}$$

ist, so folgt, daß die Relation (3) die Energiedichte des elektromagnetischen Feldes einer Lichtwelle in Quantengrößen ausdrückt.

Die Gleichungen (2) und (2a) erlauben uns, das polarisierte Licht sowie die Interferenzfähigkeit des Lichtes in den Quantengrößen auszudrücken.

Da das polarisierte Licht in der Wellenauffassung des Lichtes durch einen, einer festen Achse parallelen Lichtvektor definiert ist, so folgt aus (2), daß dasselbe Licht in der Quantenauffassung durch solche Quanten gebildet sein wird, deren elektrische Momente einer festen Achse parallel sind.

Entsprechend wird das nichtpolarisierte Licht durch solche Quanten gebildet sein, welche elektrische Momente aller möglichen Richtungen annehmen können.

In ähnlicher Weise können wir auf Grund der Formel (2a) der Interferenzfähigkeit des Lichtes eine Deutung im Rahmen der Quantentheorie geben.

Aus (2a) folgt, daß der Interferenzfähigkeit des Lichtvektors, hier des elektrischen Vektors, die Interferenzfähigkeit der elektrischen Momente von Quanten, also von $\Sigma N_{0i}\mu_i$ entspricht.

Aus derselben Formel folgt, daß die dunklen Stellen eines Interferenzbildes nicht mit dem Fehlen von Lichtquanten verbunden sein müssen, sondern mit dem Nullwerte der Summe $\Sigma N_{0i}\mu_i = \mu \sum_1^{N_0} i_n$

$$\mu \sum_1^{N_0} i_n = \Sigma N_{0i} \cdot \mu_i = 0 \qquad (i_n = -1; +1).$$

Die Lichteffekte (Farben) sind also nicht von den Quanten selbst, sondern durch die elektrischen Momente der Quanten bedingt.

Ein Interferenzbild kann entstehen, wenn wenigstens zwei Quanten vorhanden sind.

Das elektromagnetische Feld einer Lichtquelle soll gemäß dem oben Gesagten, nicht das Verhalten der Quanten selbst, sondern das Verhalten der elektrischen Momente einer Gesamtheit von Quanten beschreiben.

Erscheinungen, an welchen die elektrischen Momente nicht teilnehmen, können also aus den Eigenschaften des elektromagnetischen Feldes einer Lichtwelle nicht abgeleitet werden.

Als ein Beispiel dieses Ergebnisses kann der bekannte Comptoneffekt dienen. Er könnte aus der Wellentheorie des Lichtes nicht erklärt werden, da er als Folge eines Stoßes zwischen Quant und Elektron aufzufassen ist, in welchem Vorgange die elektrischen Momente der Quanten keine Rolle spielen.

Als zweites Beispiel dieses doppelten Verhaltens des Lichtes sind die Energieschwankungen des Lichtes anzusehen. Es ist bekannt, daß die Schwankungen der Energie des Lichtes auf zwei voneinander unabhängigen Ursachen beruhen. Das eine Glied der Schwankungsformel kann aus der Quantentheorie des Lichtes nach dem Muster der Molekelschwankungen erklärt werden, während das zweite Glied der Schwankung aus der Interferenzfähigkeit abgeleitet werden kann*.

Aus der hier vorgeschlagenen Auffassung des Lichtes folgt in Übereinstimmung mit den oben erwähnten Ergebnissen der Schwankungstheorie, daß wir erstens mit den Schwankungen der Lichtquanten als Molekülen und zweitens auf dem Boden der Gesamtheit von Quanten mit den Schwankungen der Lichtenergie (Energie des elektromagnetischen Lichtfeldes), welche durch Interferenzen des elektromagnetischen Feldes von Lichtquanten verursacht sind, zu rechnen haben.

Ist u_1 die Energiedichte von Quanten und u_2 die Energiedichte des elektromagnetischen Lichtfeldes dieser Gruppe von Quanten, so lautet der Mittelwert des Quadrates einer Schwankung ε:

$$\overline{\varepsilon^2} = h\nu . u_1 + \frac{c^3}{8\pi\nu^2 d\nu} \frac{u_2^2}{v} .$$

Es muß bemerkt werden, daß die Dichte u_1 der Energie von Quanten keineswegs mit der Dichte u_2 der Energie des elektromagnetischen Feldes dieser Quanten identisch ist.

Die Energie des elektromagnetischen Feldes kann auch gemäß den hier gemachten Voraussetzungen als potentielle Energie einer Gesamtheit von elektrischen Momenten der Quanten gedeutet werden.

Die totale Energie eines Energiestromes ist also gleich einer Summe 1. der Energie der Quanten, 2. der Energie des elektromagnetischen Feldes dieser Quanten.

Wie wir gesehen haben, kann die hier vorgeschlagene Auffassung des elektromagnetischen Feldes von Lichtquanten in vielen Fällen die Wellenauffassung mit der Quantenauffassung vereinigen.

Es ist möglich, daß analoge Betrachtungen auch über die Materiewellen der Eelektronen angestellt werden können.

---

* H. A. Lorentz, Les Theories Statistiques.

Zu der neuesten Formulierung der Einsteinschen einheitlichen Feldtheorie.

Von **Raschco Zaycoff** in Sofia.

(Eingegangen am 6. Juni 1929.)

Es ist A. Einstein* gelungen, seine Theorie auf das Hamiltonsche Prinzip zu gründen. Der folgende Bericht erweitert und vervollständigt die diesbezüglichen Einsteinschen Untersuchungen, eng an sie anknüpfend. Manche Einwände gegen die geometrischen Grundlagen der Einsteinschen Theorie werden kurz widerlegt. Als Ausgangspunkte dienen mir meine früheren drei Mitteilungen **.

§ 1. Die Schwierigkeiten über die Zulässigkeit der 20 einheitlichen Feldgleichungen, auf die ich in III [Formeln (16), (20)] hinwies, verdichten sich bei einer genaueren Betrachtung. Es lassen sich die vier identischen Beziehungen gemäß der Kovarianzforderung für diese Gleichungen nicht aufstellen.

In I, S. 723 haben wir alle möglichen Ansätze für die Hamiltonsche Funktion angegeben. Diese sind sämtlich von der Form:

$$H = \sum_{m=1}^{5} C_m H_m \text{ ***}, \tag{1}$$

wo

$$H_1 = \Lambda_{\alpha\beta\gamma}\Lambda^{\alpha\beta\gamma}\sqrt{g}, \quad H_2 = \Lambda_{\mu\alpha\beta}\Lambda^{\mu\beta\alpha}\sqrt{g}, \quad H_3 = \Lambda_\mu \Lambda^\mu \sqrt{g},$$
$$H_4 = \delta_\mu \Lambda^\mu \sqrt{g} = D_\mu \Lambda^\mu \sqrt{g}.$$

$H_5 = R\sqrt{g}$ und C_m sind beliebige Konstanten.

Nun betrachtet A. Einstein lediglich homogene quadratische Funktionen der $\Lambda_{\alpha\beta}^{\cdot\cdot\gamma}$. Diese sind alle von der Form

$$H = \sum_{m=1}^{3} C_m H_m \text{ ****}. \tag{2}$$

---

* A. Einstein, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. Sonderabdrucke aus Heft 17/18, 1928, 1 und 10, 1929.

** R. Zaycoff, ZS. f. Phys. **53**, 719, 1929; **54**, 590, 738, 1929. Im folgenden mit I, II und III bezeichnet. Siehe auch R. Weizenböck, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1929, Sonderabdruck aus Heft 26, 1928 sowie die Arbeiten von T. Levi-Civita, ebenda 1929, und von H. Reichenbach, ZS. f. Phys. **53**, 683, 1929. Die Arbeiten von Müntz und C. Lanczos sind mir unbekannt geblieben.

*** Vgl. I, S. 33.

**** Nach I, S. 723, müssen die Bestimmungsgleichungen für die $h_{\alpha s}$ nur diese Größen und deren Ableitungen bis zur zweiten Ordnung enthalten, was nur dann möglich ist, wenn die Hamiltonsche Funktion von der Form (1) ist. Andererseits ist nach I (32):

$$H_5 \equiv 2H_4 + H_3 - \tfrac{1}{2}H_2 - \tfrac{1}{4}H_1.$$

Nun liefert H_4, als Hamiltonsche Funktion gewählt, Gleichungen, die identisch erfüllt sind. Davon überzeugt man sich in erster Näherung aus I (43). Es folgt,

Es muß

$$\delta \int H d\omega = 0 \quad (d\omega = dx_1\, dx_2\, dx_3\, dx_4) \tag{3}$$

für alle Variationen $[h_{\alpha\beta}]$ sein, die auf dem Rande verschwinden.

Aus (3) folgen nach Multiplikation mit $h^{\beta\varepsilon}$ die 16 Gleichungen:

$$\left\{ \frac{\partial H}{\partial h_{\alpha\varepsilon}} - \frac{\partial}{\partial x_\varrho} \left(\frac{\partial H}{\frac{\partial h_{\alpha\varepsilon}}{\partial x_\varrho}} \right) \right\} h^{\beta\varepsilon} = 0. \tag{4}$$

Setzen wir

$$\frac{\partial H}{\partial g_{\alpha\beta}} = H^{\alpha\beta}, \quad \frac{\partial H}{\partial A_{\alpha\beta}^{\cdot\cdot\nu}} = H_{\cdot\cdot\nu}^{\alpha\beta}, \tag{5}$$

welche Größen Tensordichten darstellen, so folgt nach I (2), (4), (12):

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial h_{\alpha\varepsilon}} &= H^{\mu\nu} \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial h_{\alpha\varepsilon}} + H_{\cdot\cdot\sigma}^{\mu\nu} \frac{\partial A_{\mu\nu}^{\cdot\cdot\sigma}}{\partial h_{\alpha\varepsilon}} = \left(2 H^{\alpha\varrho} - H^{\mu\nu\varrho} A_{\mu\nu}^{\cdot\cdot\alpha}\right) h_{\varrho\varepsilon}, \\ \frac{\partial H}{\frac{\partial h_{\alpha\varepsilon}}{\partial x_\varrho}} &= H_{\cdot\cdot\sigma}^{\mu\nu} \frac{\partial A_{\mu\nu}^{\cdot\cdot\sigma}}{\frac{\partial h_{\alpha\varepsilon}}{\partial x_\varrho}} = 2 H^{\alpha\varrho\varkappa} h_{\varkappa\varepsilon} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Durch Einsetzen der (6) in (4) entstehen Gleichungen, die nach I (7) (8), (12), II (5) auch geschrieben werden können:

$$G^{\alpha\beta} = H^{\alpha\beta} - D_\mu H^{\alpha\mu\beta} = 0. \tag{7}$$

Nach Ausführung einer infinitesimalen Koordinatentransformation

$$\delta h_{\alpha\varepsilon} = \frac{\partial h_{\alpha\varepsilon}}{\partial x_\mu} \xi^\mu + h_{\mu\varepsilon} \frac{\partial \xi^\mu}{\partial x_\alpha} \tag{8}$$

folgt aus

$$\int G^{\varrho\varkappa} h_{\varkappa\varepsilon}\, \delta h_{\varrho\varepsilon}\, d\omega = 0, \tag{9}$$

wobei die ξ^μ auf dem Rande verschwinden:

$$\int {}_\varrho|G^\varrho_{\cdot\mu}\, \xi^\mu\, d\omega \equiv 0. \tag{10}$$

Daraus ergibt sich nach den zitierten Formeln in I und II:

$${}_\varrho|G^{\varrho\alpha} = D_\varrho\, G^{\varrho\alpha} + G^{\varrho\varkappa} A^\alpha_{\cdot\,\varrho\varkappa} \equiv 0, \tag{11}$$

welche vier Identitäten für jede Hamiltonsche Funktion der Form (2) angewendet werden können.

Auf die Gleichungen (7) und die Identitäten (11) baut A. Einstein seine neue Theorie auf.

Aus (7), (11), II (21), III (11) folgt:

$${}_\varrho|G^{\varrho\alpha} = {}_\varrho|H^{\varrho\alpha} + \tfrac{1}{2} F_{\varkappa\varrho} H^{\varkappa\varrho\alpha} - \tfrac{1}{2} A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} \nabla_\mu H^{\varkappa\varrho\alpha} - D_\mu H^{\varrho\mu\varkappa} A^\alpha_{\cdot\,\varrho\varkappa} \equiv 0, \tag{12}$$

daß wir als Hamiltonsche Funktion nur noch die lineare Kombination (2) verwenden dürfen, wobei zunächst die Wahl der Konstanten C_1, C_2, C_3 frei bleibt.

wo nach II (20), (25)

$$F_{\alpha\beta} = \nabla_\alpha A_\beta - \nabla_\beta A_\alpha = D_\alpha A_\beta - D_\beta A_\alpha. \tag{13}$$

Wir stellen die Bedingung auf, daß die $G^{\alpha\beta}$ symmetrisch in α, β sind und also

$$G^{\alpha\beta} - G^{\beta\alpha} \equiv 0. \tag{14}$$

Aus (7) und (14) folgt, da nach (5)

$$H^{\alpha\beta} - H^{\beta\alpha} \equiv 0 \tag{15}$$

ist,

$$D_\mu (H^{\alpha\mu\beta} - H^{\beta\mu\alpha}) \equiv 0. \tag{16}$$

Nun liefert eine Berechnung gemäß (1) und (2)*:

$$H^{\alpha\mu\beta} = \{2 C_1 A^{\alpha\mu\beta} + C_2 (A^{\alpha\beta\mu} + A^{\beta\mu\alpha}) + C_3 (A^\alpha g^{\mu\beta} - A^\mu g^{\alpha\beta})\} \sqrt{g}. \tag{17}$$

Nach Formeln II (6), (7) und Identität II (9) folgt aus (16) und (17):

$$D_\mu \{(2 C_1 - C_2)(A^{\alpha\mu\beta} - A^{\beta\mu\alpha}) + (2 C_2 + C_3) W^{\alpha\beta\mu}\} \equiv 0. \tag{18}$$

Diese Identität ist nur dann möglich, wenn sowohl

$$2 C_1 - C_2 = 0 \quad \text{als auch} \quad 2 C_2 + C_3 = 0 \tag{19}$$

sind. Da die eine Konstante frei wählbar ist, so wollen wir $C_3 = 1$ setzen, woraus sich nach (19)

$$C_1 = -\tfrac{1}{4}, \quad C_2 = -\tfrac{1}{2} \tag{20}$$

ergibt. Es ist somit bewiesen, daß die spezielle Hamiltonsche Funktion

$$H = H_3 - \tfrac{1}{2} H_2 - \tfrac{1}{4} H_1 \tag{21}$$

die einzige ist, welche in α, β symmetrische Gleichungen**

$$G^{\alpha\beta} = 0 \tag{22}$$

liefert. Dies sind die Gravitationsgleichungen.

Nach I (32) ist

$$H \equiv H_5 - 2 H_4. \tag{23}$$

In der bisherigen Relativitätstheorie wurde postuliert: $H = H_5$ und wegen der Annahme $\delta_\mu A^\mu = 0$ auch $H_4 = 0$.

Wir sehen also, daß in (23) ein Anschluß an die bisherige Theorie erzielt worden ist.

§ 2. Um die fehlenden sechs Gleichungen zu erhalten, wollen wir in (18) die Konstanten nach (20) C_1, C_2, C_3 durch die von diesen unendlich wenig verschiedenen Konstanten

$$\overline{C}_1 = -\tfrac{1}{4}(1 - \varepsilon_1), \quad \overline{C}_2 = -\tfrac{1}{2}(1 + \varepsilon_1), \quad \overline{C}_3 = (1 - \varepsilon_2) \begin{cases} \lim \varepsilon_1 = 0 \\ \lim \varepsilon_2 = 0 \end{cases} \tag{24}$$

* Es ist: $H^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} g^{\alpha\beta} H + \{C_1 (\Lambda^{\alpha}_{\mu\varkappa} A^{\mu\varkappa\beta} - 2 \Lambda^{\alpha}_{\mu\,.\,\varkappa} A^{\mu\beta\varkappa}) - C_2 \Lambda^{\alpha}_{.\,\mu\varkappa} A^{\beta\varkappa\mu} - C_3 A^\alpha A^\beta\} \sqrt{g}$.

** An Anzahl 10.

ersetzen. Wir haben also statt (18):

$$D_\mu \{(2\,\overline{C}_1 - \overline{C}_2)(A^{\alpha\mu\beta} - A^{\beta\mu\alpha}) + (2\,\overline{C}_3 + \overline{C}_3)\,W^{\alpha\beta\mu}\} = 0. \quad (25)$$

Setzen wir

$$S_{\alpha\beta\gamma} = A_{\alpha\beta\gamma} + A_{\beta\gamma\alpha} + A_{\gamma\alpha\beta}, \quad (26)$$

so folgt nach (25) und II (7), (9), (22)

$$D_\mu S^{\alpha\mu\beta} + \sigma F^{\alpha\beta} = 0, \quad (27)$$

wobei

$$\sigma = \frac{2\,\overline{C}_1 + \overline{C}_2 + \overline{C}_3}{\overline{C}_3 - 2\,\overline{C}_1} = \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_1}. \quad (28)$$

Wollten wir für die Konstanten $\overline{C}_m$ nicht die Werte (24), sondern die Werte (20) in σ einsetzen, so bekommen wir $\sigma = \frac{0}{0}$, was ja keinen Sinn hat.

Die sechs Gleichungen (27) erhält Einstein, indem er die H-Funktion durch die von dieser unendlich wenig verschiedene Funktion

$$\left.\begin{aligned} \overline{H} &= H + \varepsilon_1 H^* + \varepsilon_3 H^{**}, \\ H^* &= \tfrac{1}{4} H_1 - \tfrac{1}{2} H_2, \quad H^{**} = -H_3 \end{aligned}\right\} \quad (29)$$

ersetzt.

Die Gleichungen (22) und (27) sind die 16 Grundgleichungen für die Bestimmung der 16 Größen $h_{\alpha\beta}$.

Es ist auch

$$H^* = \tfrac{1}{12} S_{\alpha\beta\gamma} S^{\alpha\beta\gamma} \sqrt{g}. \quad (30)$$

Setzen wir

$${}^*A^{\alpha\beta\gamma} = \pm \frac{1}{\sqrt{g}} A_\delta,$$

wo ${}^*A^{\alpha\beta\gamma}$ den in allen Indizes antisymmetrischen, zu A_δ dualen Tensor bedeutet und $\pm$ zu setzen ist, je nachdem $(\alpha\beta\gamma\delta)$ eine gerade oder ungerade Permutation der Zahlen 1, 2, 3, 4 darstellt †, so folgt

$${}^*F^{\alpha\beta} = D^*_\mu A^{\alpha\beta\mu}. \quad (31)$$

Nach (27) ist ferner

$$F^{\alpha\beta} = D_\mu \left(\frac{1}{\sigma} S^{\alpha\beta\mu}\right). \quad (32)$$

§ 3. Wir wollen den Fall betrachten, wo

$$\varepsilon_1 \gg \varepsilon_3 \quad (33)$$

und also $\lim \sigma = 0$.

Aus (27) folgt

$$-D_\varkappa D_\mu S^{\alpha\varkappa\mu} + \sigma D_\mu F^{\alpha\mu} = 0; \quad (34)$$

nach III (11)

$$-\tfrac{1}{2} D_\mu (A^{\cdot\cdot\ u}_{\varkappa\varrho}\, S^{\alpha\varkappa\varrho}) + \sigma D_\mu F^{\alpha\mu} = 0; \quad (35)$$

† Vgl. die Arbeiten des Verfassers über die Whittakersche Theorie, ZS. f. Phys. **54**, 588, 1929, Formel (6); **55**, 273, 1929, Formel (6).

wieder nach III (11)

$$-\tfrac{1}{2} D_\mu D_\lambda (A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\lambda} S^{\mu\varkappa\varrho}) + \frac{\sigma}{2} D_\mu (A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} F^{\varkappa\varrho}) = 0, \tag{36}$$

oder

$$D_\mu \{D_\lambda (A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\lambda} S^{\mu\varkappa\varrho}) + \sigma A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} F^{\varkappa\varrho}\} = 0. \tag{37}$$

Nach II (21) ist

$$D_\mu \{-F^{\varkappa\varrho} S^{\mu\varkappa\varrho} + A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\lambda} \nabla_\lambda S^{\mu\varkappa\varrho} + \sigma A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} F^{\varkappa\varrho}\} = 0, \tag{38}$$

oder

$$D_\mu \{-F^{\varkappa\varrho} (S_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} - \sigma A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu}) + A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\lambda} \nabla_\lambda S^{\mu\varkappa\varrho}\} = 0; \tag{39}$$

nach (27) und II (21):

$$\begin{aligned} &-\nabla_\mu F^{\varkappa\varrho} (S_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} - \sigma A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu}) - F^{\varkappa\varrho} (\sigma F_{\varkappa\varrho} + \sigma F_{\varkappa\varrho}) \\ &+ \nabla_\mu A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\lambda} \nabla_\lambda S^{\mu\varkappa\varrho} + A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\lambda} D_\mu (D_\lambda S^{\mu\varkappa\varrho} + S^{\mu\varkappa\varrho} A_\lambda) = 0; \end{aligned} \tag{40}$$

nach (27), II (11), (21):

$$\begin{aligned} D_\mu (D_\lambda S^{\mu\varkappa\varrho}) &= D_\lambda D_\mu S^{\mu\varkappa\varrho} + D_\sigma (A_{\mu\lambda}^{\cdot\cdot\sigma} S^{\mu\varkappa\varrho}) \\ &= \sigma D_\lambda F^{\varkappa\varrho} - F_{\cdot\lambda}^{\mu} S_{\mu}^{\cdot\varkappa\varrho} + A_{\mu\lambda}^{\cdot\cdot\sigma} \nabla_\sigma S^{\mu\varkappa\varrho}; \end{aligned} \tag{41}$$

nach (27):

$$D_\mu (S^{\mu\varkappa\varrho} A_\lambda) = \sigma F^{\varkappa\varrho} A_\lambda + S^{\mu\varkappa\varrho} \nabla_\mu A_\lambda. \tag{42}$$

Daraus folgt, daß wir für (40) haben

$$A + \sigma B = 0, \tag{43}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} A &= -S_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} \nabla_\mu F^{\varkappa\varrho} + \nabla_\mu A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\lambda} \nabla_\lambda S^{\mu\varkappa\varrho} \\ &\quad - A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\lambda} (F_{\cdot\lambda}^{\mu} S_{\mu}^{\cdot\varkappa\varrho} - A_{\mu\lambda}^{\cdot\cdot\sigma} \nabla_\sigma S^{\mu\varkappa\varrho} - \nabla_\mu A_\lambda S^{\mu\varkappa\varrho}), \\ B &= \nabla_\mu F^{\varkappa\varrho} A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} - 2 F_{\varkappa\varrho} F^{\varkappa\varrho} + A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\lambda} (D_\lambda F^{\varkappa\varrho} + F^{\varkappa\varrho} A_\lambda). \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

In A gehen die Größen $S_{\alpha\beta\gamma}$ und deren erste Ableitungen linear und homogen ein. In B fehlen die Größen $S_{\alpha\beta\gamma}$ und deren Ableitungen. Somit folgt, da $F_{\alpha\beta}$, $A_{\alpha\cdot\cdot}^{\cdot\cdot\nu}$, A_α und deren Ableitungen endlich sind, daß wir setzen dürfen:

$$\lim_{\sigma \to 0} S_{\alpha\beta\gamma} = 0. \tag{45}$$

Und zwar geht aus (43) und (44) hervor, daß die $S_{\alpha\beta\gamma}$-Größen gegen Null streben wie die Konstante σ. Dies ist der von A. Einstein vermutete Satz.

Nach (7) ist

$$G^{*\alpha\beta} = H^{*\alpha\beta} - D_\mu H^{*\alpha\mu\beta}, \tag{46}$$

und nach (29)

$$H^{*\alpha\mu\beta} = \tfrac{1}{2} S^{\alpha\mu\beta}, \tag{47}$$

so daß

$$G^{*\alpha\beta} = H^{*\alpha\beta} - \tfrac{1}{2} D_\mu S^{\alpha\mu\beta}. \tag{48}$$

$H^{*\alpha\beta}$ sind keine homogene quadratische Funktionen der $S_{\alpha\beta\gamma}$. Nun muß nach (11)

$$\sum_\varrho G^{*\varrho\alpha} \equiv 0 \tag{49}$$

sein. Nach Umformung gemäß (12) und (47) und unter Berücksichtigung von (27) folgt:

$$_{\varrho}|H^{*\varrho\alpha} + \tfrac{1}{4} F_{\varkappa\varrho} S^{\varkappa\varrho\alpha} - \tfrac{1}{4} A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} \nabla_\mu S^{\varkappa\varrho\alpha} + \tfrac{1}{2} \sigma F^{\varrho\varkappa} A^{\alpha}_{\cdot\varrho\varkappa} \equiv 0. \quad (50)$$

Aus (48) folgt gemäß (27)

$$G^{*\alpha\beta} - H^{*\alpha\beta} = \tfrac{1}{2} \sigma F^{\alpha\beta}, \quad (51)$$

und nach (49)

$$2\,_{\varrho}|H^{*\varrho\alpha} + \sigma D_\varrho F^{\varrho\alpha} + \sigma F^{\varrho\varkappa} A^{\alpha}_{\cdot\varrho\varkappa} = 0. \quad (52)$$

Nach Subtraktion von (50) wird

$$\sigma D_\varrho F^{\varrho\alpha} + \tfrac{1}{2} A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} \nabla_\mu S^{\varkappa\varrho\alpha} - \tfrac{1}{2} F_{\varkappa\varrho} S^{\varkappa\varrho\alpha} = 0. \quad (53)$$

Aus (27) folgt

$$\lim_{\sigma \to 0} D_\mu S^{\alpha\mu\beta} = 0, \quad (54)$$

welche sechs Gleichungen nach dem oben bewiesenen Satz nur dann bestehen, wenn zugleich die vier Gleichungen

$$\lim_{\sigma \to 0} S_{\alpha\beta\gamma} = 0 \quad (55)$$

zutreffen.

Die Gleichungen (53) können auch aus (35) und II (21) abgeleitet werden. Die Gleichungen (52) lassen sich auch wie folgt darstellen:

$$_{\varrho}|\left\{\frac{2 H^{*\varrho\alpha}}{\sigma} + F^{\varrho\alpha}\right\} = 0. \quad (56)$$

Wir setzen:

$$\lim_{\sigma \to 0} \frac{2 H^{*\varrho\alpha}}{\sigma} = J^\alpha, \quad (57)$$

woraus folgt

$$\lim_{\sigma \to 0} \{_{\varrho}|F^{\varrho\alpha}\} + J^\alpha = 0. \quad (58)$$

Die acht Gleichungen des Grenzüberganges sind somit (55) und (58). Aus (55) folgt wegen (30)

$$\lim_{\sigma \to 0} H^* = 0, \quad (59)$$

oder

$$H_1 = 2 H_3 \quad (60)$$

nach (29). Nach (21) wird dann

$$\lim_{\sigma \to 0} H = H_3 - H_2. \quad (61)$$

§ 4. Die Gravitationsgleichungen

$$G^{\alpha\beta} = H^{\alpha\beta} - D_\mu H^{\alpha\mu\beta} = 0 \quad (62)$$

lassen sich infolge (14) auch schreiben:

$$\tfrac{1}{2}(G^{\alpha\beta} + G^{\beta\alpha}) = H^{\alpha\beta} - \tfrac{1}{2} D_\mu (H^{\alpha\mu\beta} + H^{\beta\mu\alpha}) + g_{\alpha\beta} D_\mu A^\mu = 0\,\dagger, \quad (63)$$

oder nach Ausrechnung:

$$\frac{1}{\sqrt{g}} H_{\alpha\beta} - \tfrac{1}{2}(D_\alpha A_\beta + D_\beta A_\alpha) + \tfrac{1}{2} D_\mu (A^\mu_{\alpha\,.\,\beta} + A^\mu_{\beta\,.\,\alpha}) = 0. \quad (64)$$

Nun läßt sich die Identität II (1) auch schreiben:

$$R_{\alpha\beta} - \tfrac{1}{2}(D_\alpha A_\beta + D_\beta A_\alpha) - A_\alpha A_\beta + \tfrac{1}{2} D_\mu (A^\mu_{\alpha\,.\,\beta} + A^\mu_{\beta\,.\,\alpha}) + \tfrac{1}{4}\{(A_{\alpha\mu\varkappa} + A_{\alpha\varkappa\mu})(A_\beta^{\mu\varkappa} + A_\beta^{\varkappa\mu}) - A_{\mu\varkappa\alpha} A^{\mu\varkappa}_{\ \ .\,\beta}\} \equiv 0, \quad (65)$$

oder nach (64):

$$R_{\alpha\beta} - \tfrac{1}{2} g_{\alpha\beta}\left(\frac{H}{\sqrt{g}} + 2 D_\mu A^\mu\right) = 0. \quad (66)$$

Nun ist:

$$\frac{H}{\sqrt{g}} + D_\mu A^\mu \equiv R. \quad (67)$$

Aus (66) und (67) wird

$$R_{\alpha\beta} = 0. \quad (68)$$

Wir haben also die Gravitationsgleichungen in die übliche Form gebracht, und zwar gelten sie für beliebig große Werte der σ-Konstante††.

§ 5. Nach I (4), (12) und (26) ist

$$S_{\alpha\beta\gamma} = h_{\alpha\mathfrak{m}}\left(\frac{\partial h_{\beta\mathfrak{m}}}{\partial x_\gamma} - \frac{\partial h_{\gamma\mathfrak{m}}}{\partial x_\beta}\right) + h_{\beta\mathfrak{m}}\left(\frac{\partial h_{\gamma\mathfrak{m}}}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial h_{\alpha\mathfrak{m}}}{\partial x_\gamma}\right) + h_{\gamma\mathfrak{m}}\left(\frac{\partial h_{\alpha\mathfrak{m}}}{\partial x_\beta} - \frac{\partial h_{\beta\mathfrak{m}}}{\partial x_\alpha}\right). \quad (69)$$

In erster Näherung folgt nach I (34)

$$\left.\begin{aligned} h_{\alpha\mathfrak{m}} &= \varepsilon_{\alpha\mathfrak{m}} + \bar{K}_{\alpha\mathfrak{m}}, \\ \bar{g}_{\alpha\beta} &= \bar{K}_{\alpha\beta} + \bar{K}_{\beta\alpha}. \end{aligned}\right\} \quad (70)$$

Wir setzen auch

$$\bar{K}_{\alpha\beta} - \bar{K}_{\beta\alpha} = \bar{d}_{\alpha\beta}. \quad (71)$$

Nun ist nach (73), (74) und (75) in erster Näherung

$$\lim_{\sigma \to 0} \bar{S}_{\alpha\beta\gamma} = -\lim_{\sigma \to 0}\left\{\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\bar{d}_{\beta\gamma} + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\bar{d}_{\gamma\alpha} + \frac{\partial}{\partial x_\gamma}\bar{d}_{\alpha\beta}\right\} = 0. \quad (72)$$

† Es ist: $H_{\alpha\beta} = \tfrac{1}{2} g_{\alpha\beta} H + \{\tfrac{1}{2}(A_{\alpha\varkappa\varrho} A_\beta^{\varrho\varkappa} - \tfrac{1}{2} A_{\varkappa\varrho\alpha} A^{\varkappa\varrho}_{\ \ .\,\beta} + A_{\alpha\varkappa\varrho} A_\beta^{\varkappa\varrho}) - A_\alpha A_\beta\}\sqrt{g}$.

†† Es ist auch: $R = 0$ und $D_\mu A^\mu = -\frac{1}{2\sqrt{g}} H$.

Daraus folgt

$$\lim_{\sigma \to 0} \bar{d}_{\alpha\beta} = \frac{\partial \bar{d}_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \bar{d}_\alpha}{\partial x_\beta}, \tag{73}$$

wo die $\bar{d}_\alpha$ die Komponenten eines Vierervektors bilden.

§ 6. Wir haben gesehen, daß die einheitliche Theorie logisch einwandfrei ist und wirklich die beiden Gruppen von Erscheinungen, Gravitation und Elektromagnetismus, in sich enthält. Die geometrischen Grundlagen der einheitlichen Theorie sind einfach, da der integrable Zusammenhang auf ganz einfachen Gruppen beruht*.

Ich kann mir nun nicht vorstellen, weshalb A. S. Eddington** meint, daß die neue Theorie keinen Vorzug vor den Theorien von H. Weyl, A. S. Eddington u. a. biete. Ja, man weiß schon, daß diese letzten Theorien das Problem der Unität der Feldgesetze mehr erschwert haben, als zu einem irgendwelchen vernünftigen Resultat zu führen.

Unbegründet ist auch der Einwand von J. A. Schouten***.

In der Tat bilden die $h_{\alpha m}$ ein orthogonales, nichtholonomes Netz, d. h., wie H. Reichenbach trefflich bemerkt, es gibt Parallele, aber keine Parallelogramme. Die Einsteinwelt ist eben, weil die Krümmungsverhältnisse identisch verschwinden, aber sie ist auch nicht im gewöhnlichen Sinne euklidisch, sondern infolge der nicht verschwindenden Torsion sozusagen nichtholonom euklidisch****.

Die Riemannsche Krümmung wird durch die Torsionskrümmung überall kompensiert. Man kann etwa sagen, daß A. Einstein eine ebene Welt aufgebaut hat, welche nicht mehr öde ist wie die euklidische Raum-Zeit-Welt von H. Minkowski, sondern im Gegenteil alles in sich enthält, was wir als physikalische Wirklichkeit zu bezeichnen pflegen.

Die $h_{\alpha m}$ bilden in jedem Punkte ein orthogonales System von Vektoren, aber sie bilden kein orthogonales System im großen. Deshalb beziehen sich die Überlegungen von Schouten nicht auf die Einsteinsche Welt. Fordern wir, daß sie auch ein orthogonales System im großen bilden, so müßte entweder die Torsion verschwinden und dann wäre die Welt auch im gewöhnlichen Sinne euklidisch, oder der Zusammenhang würde halbsymmetrisch sein. Die letztere Möglichkeit ist nach den Sätzen von Cartan und Schouten für eine Welt mit mehr als zwei Dimensionen, der ein integrabler, auf einfachen Gruppen beruhender Zusammenhang

---

* Orthogonale Substitutionen.

** A. S. Eddington, Nature **123**, 1929, Nr. 3095.

*** J. A. Schouten, C. R. **188**, 1929, Nr. 14.

**** Vgl. I, S. 722.

zugrunde liegt, ausgeschlossen. Es bilden also, wie gesagt, die „$h_{\alpha m}$" kein orthogonales System im großen. Schouten vergißt, daß A. Einstein nur die uniforme (überall gleiche) Drehung der Vierbeine zuläßt*. Es ist klar, daß die ungleichmäßige Drehung die Vernichtung der Torsion zur Folge haben würde.

Der einzige Einwand, der der einheitlichen Feldtheorie gemacht werden könnte, ist der folgende:

Sie vernachlässigt die Existenz der wellenmechanischen Erscheinungen. Die Wellenmechanik ist durch die Arbeiten von Dirac in eine selbständige Phase getreten, und der einzige gelungene Versuch, diese neue Gruppe von Erscheinungen mit den übrigen beiden in Zusammenhang zu bringen, ist die Theorie von J. M. Whittaker**.

Zwar beruht sie auf der alten Gravitationstheorie von A. Einstein und auf der Maxwell-Lorentzschen Elektrodynamik, indem sie durch die Wellenfelder diese letzten Theorien ergänzt und die Diracschen Wellengleichungen wie auch die ganze Spintransformationstheorie in sich einschließt, aber doch ist diese Art Vereinigung sehr gekünstelt. Manche Schwierigkeiten, auf die ich in meiner Arbeit*** hinwies, lassen sich durch die Vorstellungen von W. Anderson**** beseitigen. Auf Grund der auf der Quantentheorie beruhenden Fermistatistik läßt sich zeigen, daß beide Arten elektrische Quanten und Lichtquanten verschiedene „Phasen" eines Grundstoffes bilden. Mit steigendem Drucke und Temperatur werden die Differenzen kleiner und kleiner.

Lösungen der Feldgleichungen in erster Näherung hat schon Müntz für den kugelsymmetrischen Fall auf der Basis der ursprünglichen Formulierung der einheitlichen Feldtheorie angegeben. Lösungen auf der Basis der neuen Formulierung fehlen gänzlich und sind künftig vielleicht zu erwarten. Trennt man Gravitation und Elektromagnetismus nicht mehr voneinander, so bekommt man bestimmt mehr, aber es kann sehr fraglich sein, ob die Diracschen Wellengleichungen durch Lösungen der neuen Theorie erfolgreich ersetzt werden können. Vielleicht bedarf die heutige Theorie noch einer vollkommeneren Formulierung, aber schließlich sind auch ganz andere Vorstellungen von der Welt denkbar.

Sofia, Physikal. Institut der Universität, 1. Juni 1929.

---

* Vgl. I, Fußnote S. 721.

** J. M. Whittaker, Proc. Roy. Soc. (A) **121**, 543, 1928.

*** ZS. f. Phys. **55**, 273, 1929.

**** Ebenda **54**, 433, 1929.

Zusatz bei der Korrektur. Aus (70) und (71) folgt in erster Näherung

$$\lim_{\sigma \to 0} h_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}\bar{g}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \bar{d}_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \bar{d}_\alpha}{\partial x_\beta}\right). \tag{74}$$

Eine Verallgemeinerung der Theorie kann in der Richtung gemacht werden, daß wir den Grenzübergang $\lim \sigma = 0$ nicht tun und also „σ" als endliche Größe auffassen, woraus folgt, daß auch $S_{\alpha\beta\gamma}$ endlich bleiben. In der Tat ist der Grenzübergang $\lim \sigma = 0$ dazu verwendet, um die Gleichungen $\lim_{\sigma \to 0} \{\varrho | F^{\varrho\alpha}\} = 0$ erhalten zu können, indem er aus (30) schließen wollte, daß auch $H^{*\alpha\beta}$ homogen quadratisch aus $S_{\alpha\beta\gamma}$ aufgebaut seien. Eine Nachrechnung widerlegt aber diese Vermutung. Wir haben als elektromagnetische Gleichungen die Gleichungen (58) erhalten mit von Null verschiedenen J^α.

Wir dürfen (74) durch

$$h_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\alpha\beta} + \tfrac{1}{2}\bar{g}_{\alpha\beta} + \tfrac{1}{2}\bar{d}_{\alpha\beta} \tag{75}$$

ersetzen, wobei jetzt $\bar{d}_{\alpha\beta}$ nicht durch (73) bestimmt sind.

In einer folgenden Mitteilung: „Herleitung der Dirac-Whittakerschen Wellengleichungen aus der Einsteinschen einheitlichen Feldtheorie", habe ich $\lim_{\sigma \to 0} \frac{S^{\alpha\beta\mu}}{\sigma} = {}^*K^{\alpha\beta\mu}$ gesetzt, aber man kann im Sinne des oben Gesagten auch einfach $\frac{S^{\alpha\beta\mu}}{\sigma} = {}^*K^{\alpha\beta\mu}$ für einen endlichen Wert von „σ" schreiben, so daß alle Ausführungen in der erwähnten Mitteilung in Kraft bleiben. Mir scheint es aber, daß die Wahl (29) der Hamiltonschen Funktion mit unendlich kleinen Konstanten ε_1 und ε_2, welche Wahl zu den Gravitationsgleichungen im Vakuum $R_{\alpha\beta} = 0$ führt, nicht die sachgemäße ist, da diese Gleichungen nicht die von K. Lanczos betrachtete, dem Machschen Prinzip getreue Form haben.

Ferner sind die Gleichungen (58) nicht die symmetrisch aufgebauten elektromagnetischen Feldgleichungen. Ich hoffe in einer folgenden Mitteilung vom allgemeinst möglichen Standpunkt auf alle von mir berührten Fragen zurückzukommen.

Sofia, Physikal. Institut der Universität, 15. Juli 1929.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Rostock.)

Bandenspektren leichter Moleküle. I.
Das Spektrum von He_2 und H_2.

Von **W. Weizel** in Rostock.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juli 1929.)

Die Bandenspektren leichter Moleküle sind dadurch gekennzeichnet, daß sie sich bei kleiner Rotation durch Hunds Fall a, bei großer Rotation durch Hunds Fall d annähernd beschreiben lassen. Der Spin ist völlig entkoppelt, die l-Entkopplung erreicht sehr hohe Grade. Spin-Multiplettstruktur ist nicht auffindbar. Interkombinationen zwischen Termsystemen verschiedener Multiplizität finden kaum statt. Die Spektren von He_2 und H_2 werden im Hinblick auf diese Gesichtspunkte diskutiert. Bei He_2 wird ein Term der bisher noch fehlenden $(1s\sigma)^2 2p\sigma . np\sigma\Sigma \equiv nu$-Serie, nämlich $3\,^3u$ angegeben. Bei Wasserstoff wird die Deutung der Triplettterme von Finkelnburg und Mecke widerlegt. Die l-Entkopplung wird für den Fall völliger Entkopplung untersucht. Terme mit gleichem Absolutwert von ϱ (der gequantelten Komponente von l nach der Rotation) werden bei völliger Entkopplung (Fall d) gleich, unabhängig vom Vorzeichen von ϱ. Die Rotation läßt sich demnach nicht ersetzt denken durch ein homogenes Magnetfeld senkrecht zur Molekülachse, sondern durch das Feld eines magnetischen Quadrupols. Für Terme, die einem $p\sigma$-, $d\sigma$- oder $d\pi$-Leuchtelektron zugehören, werden tiefe energetische Lage, großer Kernabstand und kleine Schwingungsquanten als charakteristisch erkannt. Die relative Schwäche der Lymanbanden gegenüber den Wernerbanden H_2 kann aus den Eigenschaften des Anfangs- und Endterms erklärt werden. Damit entfällt ein Argument gegen die Deutung der Lymanbanden als Singulett-Singulettkombination.

Die Viellinienspektren des Wasserstoffs und des Heliums sind von den Bandenspektren der Moleküle von mittlerem Molekulargewicht ($\tilde{N}_2$, O_2...) in einigen grundsätzlichen Eigentümlichkeiten verschieden. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die für H_2 und He_2 charakteristischen Gesetzmäßigkeiten, die als Gesetzmäßigkeiten für leichte Moleküle gelten können, herauszustellen.

Neben den Eigenschaften der Bandenspektren von H_2 und He_2, die diese als Viellinienspektren erscheinen lassen, und die mehr äußerlicher Natur sind, sind es die Kopplungsverhältnisse zwischen Elektronenspin, Elektronenbahndrehimpuls und Molekülachse, die diesen Spektren ihr Gepräge geben. Während mittelschwere Moleküle sich für kleine Rotation näherungsweise durch Hunds* Fall a beschreiben lassen und für große Rotation in den Fall b übergehen, müssen die Moleküle He_2 und H_2 schon bei kleiner Rotation nach Fall b behandelt werden. Bei großer Rotation haben wir im He_2- und H_2-Molekül bei vielen Termen schon eine starke Annäherung an den Fall d. Dieser Übergang von b nach d ist die Ent-

* F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926.

kopplung des Elektronenbahndrehimpulses von der Molekülachse (*l* Entkopplung), welche ich früher eingehend an He_2 und H_2 beschrieben habe*.

Hieraus ergibt sich: 1. Die bei mittelschweren Molekülen als feine Aufspaltung beobachtbare *i* Aufspaltung (σ-type doubling) ist bei H_2 und He_2 eine Grobaufspaltung und führt zu Anomalien in der Größe der Rotationsterme. 2. Der Spin zeigt sich nur in der Existenz zweier Termsysteme (Singulett und Triplett). Triplettstruktur ist dagegen nicht beobachtbar, die Tripletterme sind den Singulettermen vielmehr in jeder Hinsicht analog. 3. Interkombinationen kommen so gut wie nicht vor.

Die Terme von He_2.

Früher habe ich gezeigt**, daß sämtliche Terme des He_2 gedeutet werden können, wenn wir einem He_2^+-Ion ein viertes Elektron als Leuchtelektron anfügen. Das He_2^+-Ion soll durch das Symbol $(1s\sigma)^2 2p\sigma$ dargestellt sein. Das Leuchtelektron durchläuft dann alle Zustände der Tabelle 1. Da $1s\sigma$ bereits von zwei Elektronen des He_2^+ besetzt ist, ist eine einquantige Bahn für das Leuchtelektron nicht möglich. Zu jedem Zustand des Leuchtelektrons gehört je ein Triplett- und ein Singuletterm, außer zu $2p\sigma$, zu welchem nur ein Siguletterm gehört. In diesem Falle sind die beiden $2p\sigma$-Elektronen äquivalent.

Tabelle 1.

n	$l=0$	$l=1$		$l=2$		
	$i=0$	$i=0$	$i=1$	$i=0$	$i=1$	$i=2$
1	—	—	—	—	—	—
2	$2s\sigma$	$2p\sigma$	$2p\pi$	—	—	—
3	$3s\sigma$	$3p\sigma$	$3p\pi$	$3d\sigma$	$3d\pi$	$3d\delta$

usw.

Man erhält folgende Terme:

	Singulett	Triplett
$(1s\sigma)^2 2p\sigma ns\sigma\, \Sigma \equiv ns$	$n = 2, 3, 4 \ldots$	$n = 2, 3, 4 \ldots$
$(1s\sigma)^2 2p\sigma np\sigma \Sigma \equiv nu$	$n = 2, 3, 4 \ldots$	$n = 3, 4 \ldots$
$(1s\sigma)^2 2p\sigma np\pi\, \Pi \equiv np$	$n = 2, 3, 4 \ldots$	$n = 2, 3, 4 \ldots$
$(1s\sigma)^2 2p\sigma nd\sigma \Sigma \equiv nz$	$n = 3, 4 \ldots$	$n = 3, 4 \ldots$
$(1s\sigma)^2 2p\sigma nd\pi\, \Pi \equiv n\binom{x}{y}$	$n = 3, 4 \ldots$	$n = 3, 4 \ldots$
$(1s\sigma)^2 2p\sigma nd\delta\, \Delta \equiv nd$	$n = 3, 4 \ldots$	$n = 3, 4 \ldots$

Die Buchstaben $s, u, p, z, \binom{x}{y}$ und d wurden zur Bezeichnung der Terme eingeführt, bevor ihre Deutung bekannt war, und sollen als Abkürzungen

* W. Weizel, ZS. f. Phys. **52**, 175, 1928.

** W. Weizel, ebenda **54**, 321, 1929.

beibehalten werden. Die Terme u und p sollen zusammen als P, die Terme $z, \binom{x}{y}$ und d zusammen als D-Komplex* bezeichnet werden.

Die unterstrichenen Terme sind alle empirisch bekannt. Auch von Termen mit $n > 4$ sind bereits eine Reihe bekannt. Banden, die die bisher unbekannte Terme $4\,{}^1\binom{x}{y}$, $4\,{}^1d$ und $3\,{}^3u$ als Anfangs- bzw. Endterme besitzen, konnte ich ebenfalls auffinden. Da diese Banden in gleichzeitigen Arbeiten von G. H. Dieke** und W. E. Curtis*** erscheinen, werden hier keine Einzelheiten angegeben, um Wiederholungen zu vermeiden.

Besonderes Interesse verdient der Term $3\,{}^3u$. Die Bande bei $l = 535\,\mathrm{m}\mu$, die von Merton und Pilley**** entdeckt und von Fujioka† und Imanishi†† analysiert worden ist, besitzt einen Endterm, der vorher nicht bekannt und keinem bekannten Term ähnlich war, und einen Anfangsterm, der sich durch Vergleich der Rotationstermdifferenzen $T(j+2) - T(j)$ als $5\,{}^3s$ herausstellt (Tabelle 2).

Tabelle 2. $T(j+2) - T(j)$.

j	1	3	5	7	9
535	70,93	127,87	183,77	242,17	292,57
$5\,{}^3s$	71,10	127,74	183,87	242,38	292,60

Von $j = 9$ an stimmen die Differenzen nicht mehr überein. Dies liegt aber daran, daß bei Imanishi die Linien R_{12}, R_{14} und R_{16} unrichtig angegeben sind. Der Endterm dieser Bande muß ein Triplett-u-Term sein, da er ein gerader Σ-Term mit $j = 0, 2, 4 \ldots$ ist und mit $5\,{}^3s$ kombiniert ist. Der Termwert beträgt $23396\,\mathrm{cm}^{-1}$, seine effektive Quantenzahl 2,166. Dieser Term kann seinem Absolutwert nach nur $2\,{}^3u$ oder $3\,{}^3u$ sein. Da $2\,u$ im Triplettsystem nicht vorkommen soll, muß man ihn mit $3\,{}^3u$ bezeichnen.

Daß der Term sehr tief liegt, ist kein Widerspruch gegen $3\,{}^3u$. Der Grundterm von He_2 ist als $2\,{}^1u \equiv (1s\sigma)^2(2p\sigma)^2\,{}^1\Sigma$ anzusehen. Da er zwei Paar äquivalente Elektronen besitzt, ist er gegenüber dem

* Dieser zweckmäßige Begriff stammt von Dieke, Takamine und Imanishi, ZS. f. Phys. **54**, 826, 1929, die jedoch statt D δ verwenden. Da die Terme des D-Komplexes bei Vereinigung der Kerne einen D-Atomkern bilden, erscheint mir obige Bezeichnung sinngemäß.

** G. H. Dieke, ZS. f. Phys., im Erscheinen.

*** W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. London, im Erscheinen.

**** T. R. Merton und J. G. Pilley, Proc. Roy. Soc. London **109**, 267, 1929.

† J. Fujioka, ZS. f. Phys. **52**, 657, 1928.

†† S. Imanishi, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **10**, 237, 1929.

Term $2\,^1p \equiv (1s\sigma)^2\,2p\sigma\,2p\pi\,^1\Pi$ sehr tiefliegend zu erwarten. Da die Terme $n\,^1u$ eine Rydbergserie bilden, liegt auch $3\,^1u$ tief gegen $3\,^1p$, und der analoge Tripletterm $3\,^3u$ dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach noch tiefer als $3\,^1u$ liegen. Daß der zu einem $p\sigma$-Leuchtelektron gehörige Term tief liegt, wird sich beim H_2-Molekül wiederholen.

Bis auf ganz wenige noch nicht gefundene Terme, sind also alle Terme des Leuchtelektrons wirklich bei He_2 aufgefunden worden. Nirgends ist jedoch beim Triplettsystem eine vom Elektronenspin herrührende Feinstruktur bemerkt worden. Auch Interkombinationen zwischen Singulett- und Triplettsystem konnten in keinem Falle aufgefunden werden.

Das Spektrum des He_2 bietet also genau das Bild, welches wir zu Beginn als für ein leichtes Molekül charakteristisch entworfen haben.

Die Terme von H_2.

Für das Leuchtelektron von H_2 erwartet man theoretisch ein ganz ähnliches Schema wie für He_2 (Tabelle 3).

Tabelle 3.

n	$l=0$	$l=1$		$l=3$		
	$i=0$	$i=0$	$i=1$	$i=0$	$i=1$	$i=2$
1	$1s\sigma$	—	—	—	—	—
2	$2s\sigma$	$2p\sigma$	$2p\pi$	—	—	—
3	$3s\sigma$	$3p\sigma$	$3p\pi$	$3d\sigma$	$3d\pi$	$3d\delta$
		usw.				

In allen Zuständen des Leuchtelektrons, außer $1s\sigma$, läßt sich je ein Triplett- und ein Singuletterm erwarten, zu $1s\sigma$ jedoch nur ein Singulettterm, nämlich der Grundterm $1s\sigma^2\,^1\Sigma$. Von den zu erwartenden Termen können eventuell einige im Kontinuum liegen und deshalb unauffindbar sein

Ganz analog wie die Terme des Heliums sollen auch die Terme des Wasserstoffs durch die Bezeichnungen s, u, p, z, $\binom{x}{y}$, d abgekürzt werden. Man erhält folgende Zusammenstellung (Tabelle 4).

Tabelle 4.

	Singulett	Triplett
$1s\sigma ns\sigma\,\Sigma \equiv ns$	$n = \underline{1}, 2^*, 3, 4$	$n = 2^*, 3, 4$
$1s\sigma np\sigma\,\Sigma \equiv nu$	$n = \underline{2}, 3^*, 4$	$n = 2, 3^*, 4$
$1s\sigma np\pi\,\Pi \equiv np$	$n = \underline{2}, 3^*, 4^*$	$n = 2, 3^*, 4^*$
$1s\sigma nd\sigma\,\Sigma \equiv nz$	$n = \underline{3}, 4$	$n = 3, 4$
$1s\sigma nd\pi\,\Pi \equiv n\binom{x}{y}$	$n = \underline{3}, 4$	$n = 3, 4$
$1s\sigma nd\delta\,\Delta \equiv nd$	$n = 3, 4$	$n = 3, 4$

Die Einordnung des Wasserstoffspektrums ist bislang viel weniger vollständig als die des Heliums gelungen. Mit Sicherheit sind die unterstrichenen Terme aufgefunden worden. Die mit * versehenen Terme sind ebenfalls vorhanden (Fulcherbanden), doch steht nicht ganz fest, ob sie zum Singulett- oder zum Triplettsystem gehören.

Folgende Kombinationen sind bekannt (Tabelle 5).

Tabelle 5.

		Finkelnburg und Mecke	Richardson und Davidson	Dieke
a	$1\,^1s - 2\,^1p$	$1\,^1S - 2\,^1P$	—	$1\sigma\,^1\Sigma - 2\pi\,^1\Pi$
b	$1\,^1s - 2\,^1u$	$1\,^1S - 2\,^3S$	—	$1\sigma\,^1\Sigma - 2\pi\,^1\Sigma$
c	$2\,^1u - 3\,^1z$	$2\,^3S - 3\,^3P_2$	$2\,^1S - {}^1C$	$2\pi\,^1\Sigma - 3\delta\,^1\Sigma$
d	$2\,^1u - 3\,^1x$	$2\,^3S - 3\,^3P_1$	$2\,^1S - {}^1B$	$2\pi\,^1\Sigma - 3\delta\,^1\Pi_b$
e	$2\,^1u - 3\,^1y$	$2\,^3S - 3\,^3P_0$	$2\,^1S - {}^1A$	$2\pi\,^1\Sigma - 3\delta\,^1\Pi_a$
f	$2s - np$	$2\,^1S - n\,^1P$	$2\,^3S - n\,^3P$	$2\sigma\,^3\Sigma - n\pi\,^3\Pi$
g	$2s - 3u$	$2\,^1S - 3\,^1S$	$2\,^3S - 3\,^3S$	$2\sigma\,^3\Sigma - 3\pi\,^3\Sigma$

Ferner sind noch eine Reihe von Banden von Richardson und Davidson* angegeben worden, deren Einordnung noch Schwierigkeiten macht. Bei diesen Banden muß damit gerechnet werden, daß bei der Einordnung der Linien noch Korrektionen vorzunehmen sind. In der Tabelle 5 sind in der ersten Spalte die abgekürzten Bezeichnungen dieser Arbeit (siehe auch Fußnote ****) angegeben. In der zweiten Spalte ist die Deutung von Finkelnburg und Mecke**, in der dritten die von Richardson und Davidson* und in der vierten Spalte die von Dieke*** angegeben. Die Bezeichnungen von Finkelnburg und Mecke, ebenso wie die von Richardson und Davidson charakterisieren die Terme nur unvollständig. Finkelnburg und Mecke geben nur Hauptquantenzahl, Multiplizität und den Elektronendrehimpuls um die Molekelachse *i* an. Richardsons und Davidsons Bezeichnungen *A*, *B* und *C* enthalten überhaupt keine physikalische Bedeutung. Dagegen sind die Bezeichnungen von Dieke im wesentlichen dieselben wie die hier angegebenen vollständigen Termsymbole. Auch Diekes Deutung der Terme stimmt fast völlig mit der früher von mir**** gegebenen überein. Zwischen Diekes Termdeutung und der Deutung dieser Arbeit besteht nur bei den

* O. W. Richardson und P. M. Davidson, Proc. Roy. Soc. London **123**, 54, 1929; **123**, 466, 1929; **124**, 50, 69, 1929.

** W. Finkelnburg und R. Mecke, ZS. f. Phys. **54**, 198, 597, 1929.

*** G. H. Dieke, ebenda **55**, 447, 1929, siehe auch A. Schaafsma und G. H. Dieke, ebenda **55**, 164, 1929.

**** W. Weizel, ebenda **55**, 483, 1929.

Banden f und g (Fulcherbanden usw.) ein Unterschied. Dieke zählt diese Banden dem Triplettsystem zu. Ich hatte mich in meiner früheren Arbeit Finkelnburg und Mecke in diesem Punkte angeschlossen und die Fulcherbanden dem Singulettsystem zugezählt. Da aber der Beweis hierfür von Finkelnburg und Mecke nicht erbracht worden ist (siehe unten), möchte ich diese Frage einstweilen noch als offen ansehen.

Ganz erhebliche Unterschiede in der Deutung der Banden b (Lymanbanden), c, d und e bestehen zwischen Finkelnburg und Mecke einerseits und Dieke und mir andererseits. Finkelnburg und Mecke sehen die Terme $3\,^1z$, $3\,^1x$ und $3\,^1y$ als Triplettstruktur eines $^3\Pi$-Terms an. Abgesehen davon, daß diese Auffassung der Anwendung des Falles b widerspricht und sich diese bei He_2 gut bewährt hat, zeigen auch die Terme z, x und y nicht das Bild einer Triplettstruktur. Bei verschwindender Rotation nähern sich nämlich die x- und y-Terme einem gemeinsamen Werte, während die z-Terme einem davon verschiedenen Grenzwert zustreben (Tabelle 6). Der Unterschied von x und y ist also erst durch

Tabelle 6.

j	$P_0 \equiv y$	$P_1 \equiv x$	$P_2 \equiv z$
0	—	—	21 609,17
1	22 931,80	21 869,41	601,64
2	079,01	944,28	624,27
3	267,73	22 068,80	689,75
4	506,29	245,80	802,23
5	803,44	475,95	966,68
6	—	768,20	184,29
7	—	—	447,20

die Rotation hervorgebracht. x und y sind Komponenten der i-Aufspaltung eines Π-Terms. Der z-Term hingegen ist ein selbständiger Σ-Term. Die Deutung von z, x und y als Triplettkomponenten nötigen Finkelnburg und Mecke zu der Annahme, daß der Anfangsterm und mit diesem auch der Endterm dieser Banden Tripletterme sind. Die Identität des Endterms mit dem Anfangsterm der Lymanbanden ist aber sicher erwiesen. Da der Grundterm ein Singuletterm ist, sind also Finkelnburg und Mecke genötigt, die Lymanbanden als Interkombination anzusehen. Während die obigen Argumente sich nur gegen die Deutung der Terme z, x und y als Triplettstruktur richteten, dagegen noch die Möglichkeit offen ließen, diese als selbständige Terme zum Singulett- oder Triplettsystem zuzuzählen, stellt die Interkombination einen schwerwiegenden Einwand gegen die Zuordnung im Triplettsystem dar.

Interkombinationen sind äußerst schwach zu erwarten, wenn sie überhaupt beobachtbar sind. Allerdings sind die Lymanbanden schwach, sicher schwächer als die Kombination $1\,^1s - 2\,^1p$ (Wernerbanden). Dies deuten Finkelnburg und Mecke zu ihren Gunsten. Im letzten Abschnitt werde ich jedoch zeigen, daß die relative Schwäche der Lymanbanden die Folge der Eigenschaften der $1\,^1s$- und $2\,^1u$-Terme ist. Damit ist dann die Schwäche dieser Banden erklärt, auch wenn sie eine Singulett-Singulettkombination sind.

Aus der Auffindung ihres „Triplettsystems" glaubten Finkelnburg und Mecke schließen zu müssen, daß die Fulcherbanden kein Triplettsystem, sondern ein Singulettsystem sein müssen. Da ihr „Triplettsystem" jedoch nicht richtig gedeutet ist, ist dieser Schluß nicht mehr beweisend. Ob die Fulcherbanden dem Triplett- oder Singulettsystem angehören, steht also vorläufig noch offen. Eine Entscheidung über diesen Punkt würde einwandfrei das Auffinden der Kombination $1\,^1s - 3\,^1p$ im Schumanngebiet geben.

Man kann nach dem bisherigen sagen, daß das Spektrum des Wasserstoffs, soweit es bisher gedeutet werden konnte, wie das Spektrum von He_2 die Gesetzmäßigkeiten zeigt, die für leichte Moleküle typisch sind.

Charakteristisch unterscheidet sich das Spektrum des H_2 von dem des He_2 durch die Existenz des Kernspins bei H_2. Die Rotationsterme des Wasserstoffs gehören abwechselnd dem Para-* und dem Orthowasserstoff an. Bei Parawasserstoff ist die Kernspinsumme 0, das statistische Gewicht 1. In bezug auf den Kernspin allein sind die Terme antisymmetrisch in den Kernen. Bei Orthowasserstoff ist die Kernspinsumme 1, das statistische Gewicht 3, in bezug auf den Kernspin allein und die Terme symmetrisch in den Kernen. Ortho- und Parawasserstoffterme kombinieren nur unter sich. Da nur die in den Protonen unter Berücksichtigung aller Freiheitsgrade antisymmetrischen Terme vorkommen sollen, müssen in bezug auf das Leuchtelektron und die Rotation die Parawasserstoffterme symmetrisch, die Orthowasserstoffterme antisymmetrisch sein. Bei He_2 ist der Molekülrumpf $(1s\sigma)^2\,2p\sigma$ in den Kernen antisymmetrisch. Da hier nur in bezug auf die Kerne symmetrische Terme vorkommen, sind die He_2-Terme in bezug auf das Leuchtelektron und Rotation antisymmetrisch. Den He_2-Termen entsprechen also die Orthowasserstoffterme, während die Parawasserstoffterme den bei He_2 ausfallenden Termen entsprechen.

* K. F. Bonhoeffer und P. Hartek, Die Naturw. 17, 182, 1929.

Die l-Entkopplung.

Der Übergang von Fall b nach Fall d wird l-Entkopplung genannt. Sie spielt bei H_2 und He_2 eine gegenüber allen anderen Molekülen abnorm große Rolle und läßt sich deshalb hier am genauesten verfolgen. Handelt es sich um Π- oder Δ-Terme, so zeigt sich auch schon schwache l-Entkopplung daran, daß diese Terme in zwei Rotationstermfolgen aufspalten, die als Π_a und Π_b, Δ_a und Δ_b unterschieden werden können (i-Aufspaltung, σ Type doubling). Bei Σ-Termen ist die l-Entkopplung schwieriger zu erkennen (durch Termanomalien).

Im Falle b ist die Komponente i des Elektronenbahndrehimpulses l nach der Molekülachse gequantelt, im Falle d hingegen die Komponente ϱ nach der Rotation. Die Zuordnung der Terme im Falle b und d ist folgende* bei He_2 (Tabelle 7).

Tabelle 7.

		$l=0$	$l=1$			$l=2$				
		s	u	p_a	p_b	z	x	y	d_b	d_a
Fall b	i	0	0	1	1	0	1	1	2	2
Fall d	ϱ	0	−1	0	1	2	1	0	−1	−2

Im Falle b ist ϱ stets gleich 0, während im Falle d stets i gleich 0 ist. Bei Wasserstoff gilt für den D-Komplex (s, x, y, d_b, d_a) dieselbe Zuordnung wie bei He_2. Beim P-Komplex scheinen p_b und u gegenüber He_2 vertauscht zu sein. Während des Überganges von b nach d ist zwar ϱ nicht gequantelt, hat aber die Bedeutung der mittleren Komponente von l nach der Rotation. Bei s-Termen kann ϱ wohl dauernd 0 gesetzt werden. Bei u-, d_b- und d_a-Termen kann ein monotoner Abfall von ϱ, bei p_b-, z- und x-Termen ein monotoner Anstieg beobachtet werden. Bei y-Termen ergeben die empirischen Daten jedoch zuerst einen Abfall von ϱ zu negativen Werten, ein Minimum, darauf einen asymptotischen Anstieg auf 0. Bei p_a-Termen scheint ähnliches der Fall zu sein. Dies erweckt bei mittleren Entkopplungsgraden den Anschein, als ob bei y ϱ einem Grenzwert -1 zustrebe.

Die Terme von He_2 und H_2 bieten Gelegenheit zur empirischen Untersuchung des Falles d. Da die Rotationsenergie der Terme im Falle d nicht mehr von j, sondern von $j-\varrho$ abhängt,

$$T(j-\varrho) = B(j-\varrho)(j-\varrho+1),$$

* Eine ganz ähnliche Tabelle wurde auch schon von G. K. Dieke, Nature May 11, 1929 mitgeteilt.

so wird man Terme bei gleichem $j - \varrho$ vergleichen. In der Tabelle 8 sind für den $4\,^3D$-Komplex* des He_2 die Terme $z(j+2)$, $x(j+1)$, $d_b(j-1)$ und $d_a(j-2)$ mit $y(j)$ verglichen, d. h. die Differenzen dieser Terme gegen $y(j)$ sind angegeben.

Tabelle 8.

Differenzen $T(j-\varrho) - T_y(j)$ im $4\,^3D$-Komplex des He_2.

j	$z(j+2)-y(j)$	$x(j+1)-y(j)$	$d_b(j-1)-y(j)$	$d_a(j-2)-y(j)$
5	— 119,47	— 13,27	69,51	6,84
7	— 139,10	— 29,06	37,56	— 49,04
9	— 148,47	— 35,17	21,01	— 81,09
11	— 154,61	— 36,45	10,15	— 102,50
13	— 158,53	— 40,94	3,04	— 114,64
15	— 155,60	— 41,57	— 2,45	— 124,53
17	—	— 42,57	— 5,96	— 131,63
19	—	—	— 7,57	— 136,31

Die Tabelle lehrt zweierlei.

1. Die Terme nähern sich auch für große j nicht einer einzigen gemeinsamen Grenze. Es gibt also eine meßbare Wechselwirkungsenergie zwischen b und der Rotation.

2. Terme, die sich nur im Vorzeichen von ϱ unterscheiden, scheinen sich zu nähern, also $x(j+1)$ und $d_b(j-1)$, ferner $z(j+2)$ und $d_a(j-2)$.

Das zweite Ergebnis ist zunächst etwas unerwartet. Ersetzt man nämlich nach Hund** die Wirkung der Rotation durch ein zur Molekülachse senkrechtes Magnetfeld, so sollte man ein lineares Auseinanderlaufen aller fünf Termreihen erwarten. Die Rotation verhält sich also nicht wie ein homogenes Magnetfeld oder ein Magnetfeld, das durch einen magnetischen Dipol (magnetisches Blatt) erzeugt wird. Das paarweise Zusammenlaufen der Terme deutet vielmehr darauf hin, daß sich die Rotation eher durch einen magnetischen Quadrupol oder noch höhere Pole ersetzen läßt. Diese Vorstellung ist auch einleuchtend, denn ein nach außen neutrales Molekül kann höchstens als elektrischer Dipol angesehen werden, durch dessen Rotation ein magnetischer Quadrupol entstehen kann, nicht aber ein magnetischer Dipol.

Für die Stärke der Entkopplung gelten folgende Regeln, die sich empirisch aus den Spektren von He_2 und H_2 ablesen lassen.

* Noch deutlicher zeigt diese Gesetzmäßigkeit der $5\,^3D$-Komplex. Die bisher nicht publizierten Terme $5\,^3x$ und $5\,^3y$ dieses Komplexes erscheinen demnächst bei Curtis.

** F. Hund, ZS. f. Phys. **52**, 606, 1928.

1. Die Entkopplung wächst mit der Hauptquantenzahl (beobachtbar an allen He_2-Termen).

2. Bei gleichem i entkoppeln Terme mit größerem l stärker (Vergleich der $d\pi\,\Pi$- und $p\pi\,\Pi$-Terme des Heliums).

3. Bei gleichem l entkoppeln Terme mit kleinerem i stärker (Vergleich der $3\,d\delta\,\Delta$-, $3\,d\pi\,\Pi$- und $3\,d\sigma\,\Sigma$-Terme des He_2 und des $3\,d\pi\,^1\Pi$- und $3\,d\sigma\,^1\Sigma$-Terms des H_2).

4. Bei $l = i$ entkoppeln die Terme um so stärker, je größer $l = i$ ist (Vergleich der $4\,d\delta\,\Delta$- und $4\,p\pi\,\Pi$-Terme des He_2).

5. Die Entkopplung wird durch die Schwingung zurückgedrängt (Vergleich der $d\pi\Pi$-, $d\delta\,\Delta$- und $d\sigma\,\Sigma$-Terme des He_2*, ferner des $3\,d\pi\Pi$-Terms der H_2 im schwingungslosen Zustand mit Zuständen höherer Schwingung).

6. Die Entkopplung ist bei leichteren Molekülen stärker (Vergleich von $3\,d\pi\,^1\Pi$ und $3\,d\varrho\,^1\Sigma$ bei H_2 und He_2).

Die Stärke der Entkopplung steht natürlich in engstem Zusammenhang mit der Kopplungskonstanten A zwischen l und der Molekülachse. Eine rechnerische Behandlung der Terme läßt sich aber kaum durchführen, da in vielen Fällen die Terme sich weder von Fall b noch von Fall d her genügend genau annähern lassen. Demgemäß sind berechnete Konstanten A, und in geringerem Maße auch B unsicher. Ich habe mich deshalb darauf beschränkt, die obigen empirischen Regeln, die sich ohne Schwierigkeit aus dem Termverlauf ergeben, herauszustellen.

Die $p\sigma\,\Sigma$-, $d\sigma\,\Sigma$- und $d\pi\,\Pi$-Terme.

Bei der Mehrzahl der bekannten Bandenspektren läßt sich nur feststellen, ob man Σ-, Π- oder Δ-Terme vor sich hat. Fast nur bei He_2 und H_2 ist es möglich gewesen, gewisse Terme als $p\sigma\,\Sigma$-, $d\sigma\,\Sigma$- oder $d\pi\,\Pi$-Terme im Gegensatz zu $s\sigma\,\Sigma$- und $p\pi\,\Pi$-Termen zu charakterisieren. An diesen Termen lassen sich Gesetzmäßigkeiten zeigen, die sich vielleicht sinngemäß auch auf andere Moleküle übertragen lassen werden. Da mit hoher Hauptquantenzahl sich alle Terme immer ähnlicher werden, gleichgültig, ob es sich um $ns\sigma\,\Sigma$-, $np\sigma\,\Sigma$-, $nd\sigma\,\Sigma$-, $np\pi\,\Pi$-, $nd\pi\,\Pi$- oder $nd\delta\,\Delta$-Terme handelt, lassen sich diese Gesetzmäßigkeiten am besten bei tiefen Termen erkennen.

1. Die $p\sigma\,\Sigma$-Terme liegen tiefer als die $p\pi\,\Pi$-Terme, die $d\sigma\,\Sigma$- und $d\pi\,\Pi$-Terme tiefer als die $d\delta\,\Delta$-Terme.

* W. Weizel und E. Pestel, ZS. f. Phys. **56**, 197, 1929.

2. $p\sigma\,{}^1\Sigma$-, $d\sigma\,{}^1\Sigma$- und $d\pi\,{}^1\Pi$-Terme besitzen kleine Schwingungsquanten.

3. $p\sigma\,{}^1\Sigma$-, $d\sigma\,{}^1\Sigma$- und $d\pi\,{}^1\Pi$-Terme besitzen große Kernabstände.

Zu 1. Bei Wasserstoff ist der $1s\sigma\,2p\sigma\,{}^1\Sigma \equiv 2\,{}^1u$ bekannt und vergleichbar mit $1s\sigma\,2p\pi\,{}^1\Pi \equiv 2\,{}^1p$. Der Term $2\,{}^1u$ liegt um 8892 cm^{-1} tiefer. Bei Helium kennen wir den Term

$$(1s\sigma)^2\,2p\sigma\,3p\sigma\,{}^3\Sigma \equiv 3\,{}^3u,$$ der mit $$(1s\sigma)^2\,2p\sigma\,3p\pi\,{}^3\Pi \equiv 3\,{}^3p$$

zu vergleichen ist. $3\,{}^3u$ liegt um 10602! cm^{-1} tiefer als $3\,{}^3p$. Bei den $d\sigma\,{}^1\Sigma$- und $d\pi\,{}^1\Pi$-Termen sind die Unterschiede erheblich kleiner. So liegen die He_2-Terme

$$(1s\sigma)^2\,2p\sigma\,3d\sigma\,{}^3\Sigma \equiv 3\,{}^3z \text{ und } (1s\sigma)^2\,2p\sigma\,3d\pi\,{}^3\Pi \equiv 3\,{}^3\binom{x}{y}$$

um etwa 500 cm^{-1} bzw. etwa 350 cm^{-1} unter dem $(1s\sigma)^2\,2p\sigma\,3d\delta\,{}^3\Delta \equiv 3\,{}^3d$-Term. Bei Wasserstoff ist der $1s\sigma\,3d\delta\,{}^1\Delta$-Term noch nicht aufgefunden. Dieser Sachverhalt wurde von Hund bereits theoretisch vorhergesagt. Bemerkenswert erscheint die sehr tiefe Lage des Terms $3\,{}^3u$ bei He_2.

Zu 2. Die ersten Schwingungsquanten der Heliumkerne habe ich kürzlich gemeinsam mit Pestel* untersucht. Mit wachsender Hauptquantenzahl nähern sich die ersten Schwingungsquanten aller Terme einem Grenzwert bei 1628 cm^{-1}. Dieser Grenzwert wird bei den $s\sigma\,{}^1\Sigma \equiv s$-, den $p\pi\,{}^1\Pi \equiv p$- und den $d\delta\,{}^1\Delta \equiv d$-Termen von oben her, bei den $d\pi\,{}^1\Pi \equiv {}^{x}_{y}$ und den $d\sigma\,{}^1\Sigma \equiv z$-Termen von unten her erreicht. Ähnliches konnte ich auch bei Wasserstoff zeigen**. Bei Wasserstoff sind die besonders niedrigen Schwingungsquanten des Terms $2\,{}^1u \equiv 1s\sigma\,2p\sigma\,{}^1\Sigma$ auffallend (nur 1318 cm^{-1} gegenüber 2323 cm für $2\,{}^1p$ und 4158 cm^{-1} bei $1s$). Die Größe der Schwingungsquanten ist bestimmt durch die Abhängigkeit der potentiellen Energie der Kerne aufeinander in Abhängigkeit vom Kernabstand. Die Potentialkurve zeigt ein flaches Minimum, wenn die Schwingungsquanten klein, ein stark gekrümmtes Minimum, wenn diese groß sind.

Zu 3. Die Kernabstände sind besonders bei Wasserstoff interessant. In Tabelle 9 sind die Kernabstände für einige Terme angegeben. Bei Helium sind die Kernabstände bei allen Zuständen kaum verschieden, so daß Gesetzmäßigkeiten kaum hervortreten.

---

* W. Weizel und E. Pestel, l. c.

** W. Weizel, ZS. f. Phys. **55**, 483, 1929.

Bei den $p\sigma\Sigma$, $d\pi\Pi$ und $d\sigma\Sigma$ liegt das Minimum der Potential-Kernabstandskurve bei größeren Kernabständen.

Tabelle 9. Kernabstände.

H_2		He_2	
Term	$r_0 \cdot 10^8$	Term	$r_0 \cdot 10^8$
$1\,^1s$	0,75	$2\,^3s$	1,05
$2\,s$	1,00	$3\,^3s$	1,07
$2\,^1u$	1,28	$4\,^3s$	1,09
$3\,u$	1,19	$2\,^3p$	1,07
$2\,^1p$	1,06	$3\,^3p$	1,09
$3\,p$	1,06	$4\,^3p$	1,10
$4\,p$	1,07	$3\,^3d$	1,05
$3\,x$	1,09	$3\,^3x$	1,12 ?
$3\,z$	1,09	$3\,^3u$	1,10

Die Intensität der Lymanbanden.

Die Lymanbanden sind die Kombination $(1\,s\sigma)^2\,^1\Sigma - 1\,s\sigma\,2\,p\sigma\,^1\Sigma$ oder $1\,^1s - 2\,^1u$ bei Wasserstoff. Diese Banden sind viel schwächer als die Banden $(1\,s\sigma)^2\,^1\Sigma - 1\,s\sigma\,2\,p\pi\,^1\Pi$, die Wernerbanden. In der Schwäche der Lymanbanden sehen Finkelnburg und Mecke eine Stütze für ihre Ansicht, daß diese eine Triplett–Singulettinterkombination sind. Will man die Lymanbanden als Singulett–Singulettkombination deuten, wie dies hier geschehen ist, so muß man die Schwäche aus den Eigenschaften der Terme herleiten.

Im Grundzustand haben wir einen Kernabstand von etwa $0{,}75 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Schwingungsquanten sind im $1\,^1s$-Zustand sehr groß (erstes Schwingungsquant $= 4458\,\mathrm{cm}^{-1}$). Wir haben also für den $(1\,s\sigma)^2\,^1\Sigma \equiv 1\,^1s$-Zustand ein tiefes, stark gekrümmtes Minimum bei einem Kernabstand von $0{,}75 \cdot 10^{-8}$ cm. Bei dem Term $2\,^1u$ ist der Kernabstand $1{,}28 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}^{-1}$, also beinahe doppelt so groß als im Grundzustand. Da die Schwingungsquanten klein sind, ist das Minimum flach. Wir erhalten für die Lymanbanden das Bild der Fig. 1. Bei den Wernerbanden ist der Unterschied im Kernabstand bei Anfangs- und Endtermen viel geringer (Fig. 2).

Betrachten wir den Absorptionsvorgang. Nach den Condonschen Überlegungen* ist zu erwarten, daß die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Grundzustand am größten zu Lagen des $2\,p\sigma\Sigma$-Terms ist, die schon im Dissoziationskontinuum liegen. In Absorption werden die tieferen Schwingungszustände des $2\,p\sigma\Sigma$-Terms nur schwach angeregt. Sehr

* E. Condon, Phys. Rev. 28, 1182, 1926.

charakteristisch ist aber die Angabe von Dieke und Hopfield*, daß man in Absorption Übergänge $0 \rightarrow n'$ bis zu $n = 15$ gut beobachten kann. Es sind zwar alle Übergänge schwach, aber bis zu sehr großen Δn vorhanden. Anders bei den Wernerbanden. Hier sind nach der Fig. 2 Übergänge aus dem Grundzustand nach n'-Werten, die unter der Dissoziation liegen, bevorzugt zu erwarten. Diese treten dann intensiv auf mit einem starken Intensitätsabfall nach beiden Seiten. Sehr charakteristisch ist, daß die Banden des Wernersystems zwar stark sind, die Progressionen n' aber bei weitem nicht eine solche Länge aufweisen als bei den Lymanbanden.

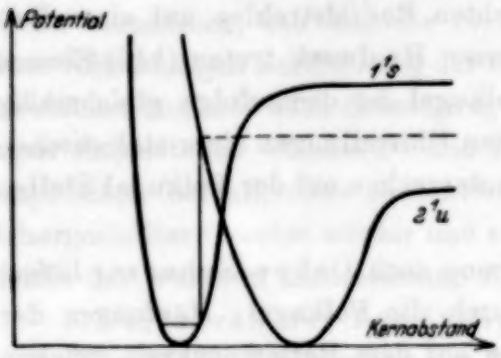


Fig. 1.

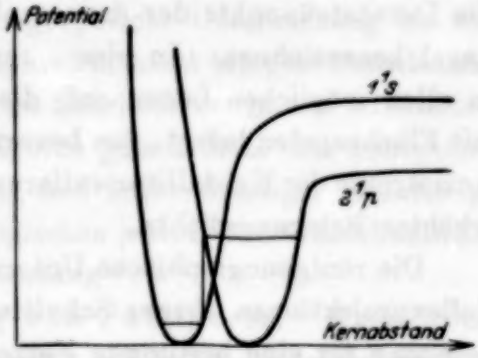


Fig. 2.

In Emission haben wir ganz ähnliche Verhältnisse. Auch hier ist es die Länge der n''-Progressionen bei den Lymanbanden, die gegenüber der Kürze dieser Progressionen bei den Wernerbanden imponiert.

Da es nach obigem einleuchtend ist, daß die Übergänge $1s\sigma\Sigma - 2p\sigma\Sigma$ auch im Singulettsystem schwach sein müssen, sehe ich keinen Grund, eine Interkombination anzunehmen, zumal da für eine solche die Lymanbanden noch viel zu stark erscheinen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die mir durch ein Forschungsstipendium diese Arbeit ermöglichte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen. Ferner danke ich Herrn Prof. Füchtbauer für Überlassung der zu dieser Arbeit nötigen Hilfsmittel des Instituts.

* G. H. Dieke und J. Hopfield, ZS. f. Phys. **40**, 299, 1927.

Röntgenographische Untersuchung statistischer Anisotropie in Kristallhaufwerken.

Von W. E. Schmid in Berlin.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1929.)

Bestimmung von Polfiguren statistischer Anisotropien mit Hilfe sphärischer Netze. Analyse der Texturen an einem Modell der Polkugel.

Die Einstellungen der Netzebenen eines bestimmten Komplexes $\langle hkl \rangle$* in einem vielkristallinen Haufwerk, lassen sich in bekannter Weise** durch die Durchstoßpunkte der dazu senkrechten Radialstrahlen auf einer Polkugel kennzeichnen. In einem regellosen Haufwerk treten (hkl)-Ebenen in allen möglichen Lagen auf, die Polkugel ist demzufolge gleichmäßig mit Flächenpolen belegt; den bevorzugten Einstellungen einer statistischen Anisotropie der Kristallitorientierung entsprechen auf der Polkugel Stellen erhöhter Belegungsdichte.

Die röntgenographische Untersuchung nach Debye-Scherrer liefert Reflexprojektionen ebener Schnitte durch die Polkugel; Häufungen der Belegung für eine bestimmte Netzebene auf dem Reflexionskreis drücken sich im Diagramm durch erhöhte Schwärzung an den entsprechenden Stellen des zugehörigen Debye-Scherrer-Ringes aus. Es findet sich so die Lage einzelner reflektierender Ebenenschaaren, über deren Zugehörigkeit zu bestimmten Kristallitlagen jedoch unmittelbar kein Aufschluß gegeben wird. Durch den experimentellen Nachweis des Nichtauftretens bestimmter Einstellungen für einen oder mehrere Ebenenkomplexe ist andererseits eine gewisse Einschränkung der möglichen Kristallitlagen gegeben, die in besonders einfachen Fällen (z. B. bei einfachen Fasertexturen) zu einer eindeutigen Bestimmung der vorhandenen Einstellungen zu führen vermag. Im allgemeinen kann jedoch unter einer größeren Anzahl mit dem röntgenographischen Befund verträglicher Kristallitlagen nicht ohne Zuhilfenahme anderweitiger Gesichtspunkte entschieden werden.

In den üblichen Verfahren*** für die Bestimmung einer Textur werden unter Berücksichtigung der Symmetrieverhältnisse, die sich entweder aus der Art der Entstehung — etwa dem Verformungsvorgang — ergeben, oder durch besondere Voruntersuchungen ermitteln lassen, eine oder einige

---

* Die Bezeichnung $\langle hkl \rangle$ wird dabei für die Gesamtheit röntgenographisch gleichwertiger Netzebenen angewandt.

** M. Polanyi, ZS. f. Phys. **7**, 149, 1921.

*** K. Weissenberg, Ann. d. Phys. **69**, 409, 1922.

Debye-Scherrer-Diagramme aufgenommen. An Hand derselben werden dann unmittelbar solche Kristalliteinstellungen gesucht, welche die gefundenen Interferenzen zu erklären vermögen. Dabei bleibt insofern eine gewisse Unsicherheit, als es — insbesondere bei komplizierten Texturen — schwer ist, zu entscheiden, inwiefern die gefundenen Kristalliteinstellungen die mit dem experimentellen Ergebnis vereinbarten Möglichkeiten erschöpfen.

Für eine übersichtliche und zuverlässige Behandlung der Aufgabe empfiehlt es sich deshalb, die Darstellung des röntgenographischen Befunds und seine theoretische Auswertung und Deutung scharf voneinander zu trennen. Eine derartige Unterteilung läßt sich nach F. Wever* in der Weise vornehmen, daß man die röntgenographische Untersuchung bis zu einer vollständigen Bestimmung der Polfiguren dichtest belegter Netzebenen durchführt und erst nach Erledigung dieses Schrittes bestimmte Kristallitlagen festzustellen versucht. Die Polfiguren geben dabei den röntgenographischen Befund, ohne Einschränkung und unter alleiniger Benutzung sichergestellter Gesetze wieder und ermöglichen jederzeit eine anschauliche Kritik der weiteren theoretischen Auswertung**.

1. Verfahren zur Bestimmung von Polfiguren. Wenn trotz dieser Vorzüge die Bestimmung von Polfiguren nur selten ausgeführt wurde, so dürfte dies in erster Linie auf die Umständlichkeit des graphischen Auswertungsverfahrens zurückzuführen sein. Dieses läßt sich nun, wie im folgenden gezeigt wird, durch den Entwurf sphärischer Netze ausserordentlich vereinfachen, in denen die Diagrammpunkte eines Debye-Scherrer-Kreises unmittelbar den entsprechenden Punkten der Polkugel zugeordnet sind. Es können damit die in den Aufnahmen gefundenen Schwärzungsflecke ohne weiteres als Belegungen der zugehörigen Ebenen in den entsprechenden Stellen einer stereographischen Abbildung der Polkugel eingetragen werden.

Für eine Reihe verschiedener Richtungen des Primärstrahles in einer zur Zeichenfläche senkrechten Meridianebene werden die Reflexionskreise mit Hilfe eines Wulffschen Netzes oder an Hand der im folgenden abgeleiteten Beziehungen in eine stereographische Darstellung der Polkugel eingezeichnet. In Fig. 1 ist α der Winkel des Primärstrahles gegen den Zentralstrahl der stereographischen Projektion. Durch die Wellen-

* Mitt. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch. 5, 69, 1924; ZS. f. Phys. 28, 69, 1924.

** F. Wever und W. Schmidt, Mitt. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch. 9, 265, 1927; G. Sachs und E. Schiebold, ZS. d. Ver. d. Ing. 69, 1557 u. 1601, 1925; v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Phys. 41, 873, 1927.

länge λ der angewandten Strahlung und den Netzebenenabstand der untersuchten Ebenenschaar ist der Braggsche Glanzwinkel $\frac{\vartheta}{2}$ und damit der Öffnungswinkel $\left(90^0 - \frac{\vartheta}{2}\right)$ des Reflexionskreises auf der Polkugel

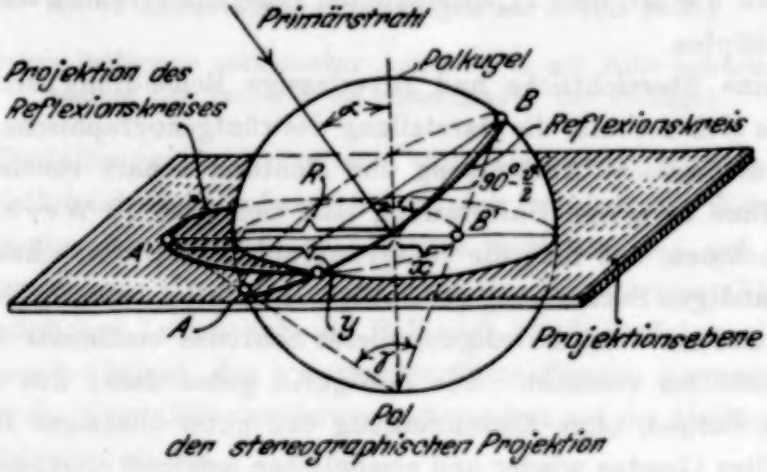


Fig. 1.

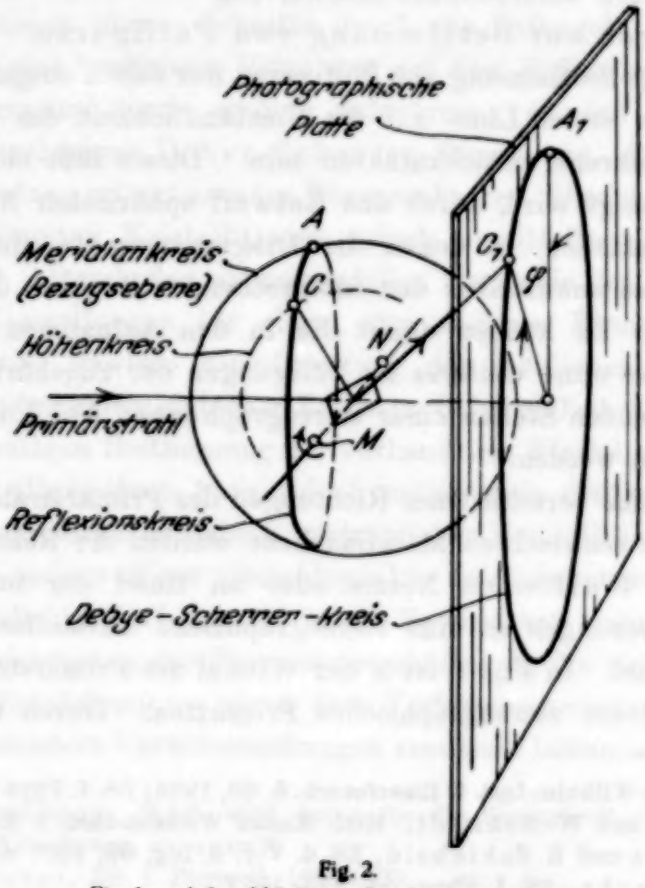


Fig. 2.

Fig. 1 und 2. Ableitung der Auswertungsnetze.

gegeben. Für die Exzentrizität ξ und den Radius ϱ seiner stereographischen Projektion gilt mit den Bezeichnungen der Figur:

$$\xi = \frac{x - y}{2}$$

und

$$\varrho = \frac{x + y}{2},$$

wo

$$x = R \cdot \operatorname{tg} \frac{\gamma - \alpha}{2} = R \operatorname{tg} \frac{1}{2}\left(90^0 - \frac{\vartheta}{2} - \alpha\right),$$

$$y = R \cdot \operatorname{tg} \frac{\gamma + \alpha}{2} = R \operatorname{tg} \frac{1}{2}\left(90^0 - \frac{\vartheta}{2} + \alpha\right).$$

Die Zuordnung eines bestimmten Flächenpoles C auf dem Reflexionskreise zu einem Diagrammpunkt C_1 des Debye-Scherrer-Kreises ergibt die Fig. 2. Drehen wir die Polkugel um die zur Zeichenebene senkrechte Achse $M-N$, d. h. lassen wir den Röntgenstrahl in immer neuen Richtungen einer Meridianebene einfallen, so wandert der dem Diagrammpunkt C_1 zugehörige Punkt C der Polkugel auf einem zu dem Meridian parallelen Höhenkreis. Einem bestimmten Winkel φ im Röntgendiagramm zwischen dem Radialstrahl zu einem Bildpunkt und einer beliebigen Bezugsebene durch den Primärstrahl entspricht also als geometrischer Ort des zugehörigen Punktes der Polkugel ein Höhenkreis parallel zu der Bezugsebene.

Es werden nun solche Höhenkreise für verschiedene Werte des Winkels φ gegen die Ebene der Primärstrahlrichtungen graphisch bestimmt: Für den Fall, daß der Primärstrahl durch den Projektionspol geht, also $\alpha = 0^0$ bzw. $\alpha = 90^0$, sind der Debye-Scherrer-Kreis, die beiden Reflexionskreise und ihre stereographischen Bilder einander ähnlich. Die Zuordnung von Diagrammpunkt zu Bildpunkt ist also hier ohne weiteres gegeben. Wir erhalten daher, wenn wir auch den dem Projektionspol zugekehrten Reflexionskreis abbilden, in der stereographischen Darstellung der Polkugel für jeden Wert des Winkels φ zwei Punktepaare, aus denen wir den entsprechenden Höhenkreis unmittelbar konstruieren können. In Fig. 3, die ein Netz zur Bestimmung der Polfigur des Würfels ⟨001⟩ aus Aufnahmen an Aluminium mit Kupferstrahlung wiedergibt, ist die entsprechende Konstruktion durchgeführt. Fig. 4 zeigt das zugehörige Auswertungsnetz für das Oktaeder ⟨111⟩.

Die Ermittlung einer Polfigur verläuft damit auf folgendem Wege: An Hand der Auswertungsnetze werden geeignete Durchstrahlungsrichtungen ausgesucht. Die Einstellung der Probe zum Netz wird dabei vorteilhaft

in der Weise angenommen, daß Symmetrieebenen und -richtungen der Textur, soweit solche bekannt sind, in die Vorzugsebenen und -richtungen der Polfigur (z. B. Zeichenebene und Normale) fallen. Bei homogenen Deformationstexturen wird sich eine solche Vereinfachung ohne weiteres durchführen lassen und wurde auch an anderem Ort* stillschweigend getroffen. Die in den Diagrammen gefundenen Schwärzungen werden nun

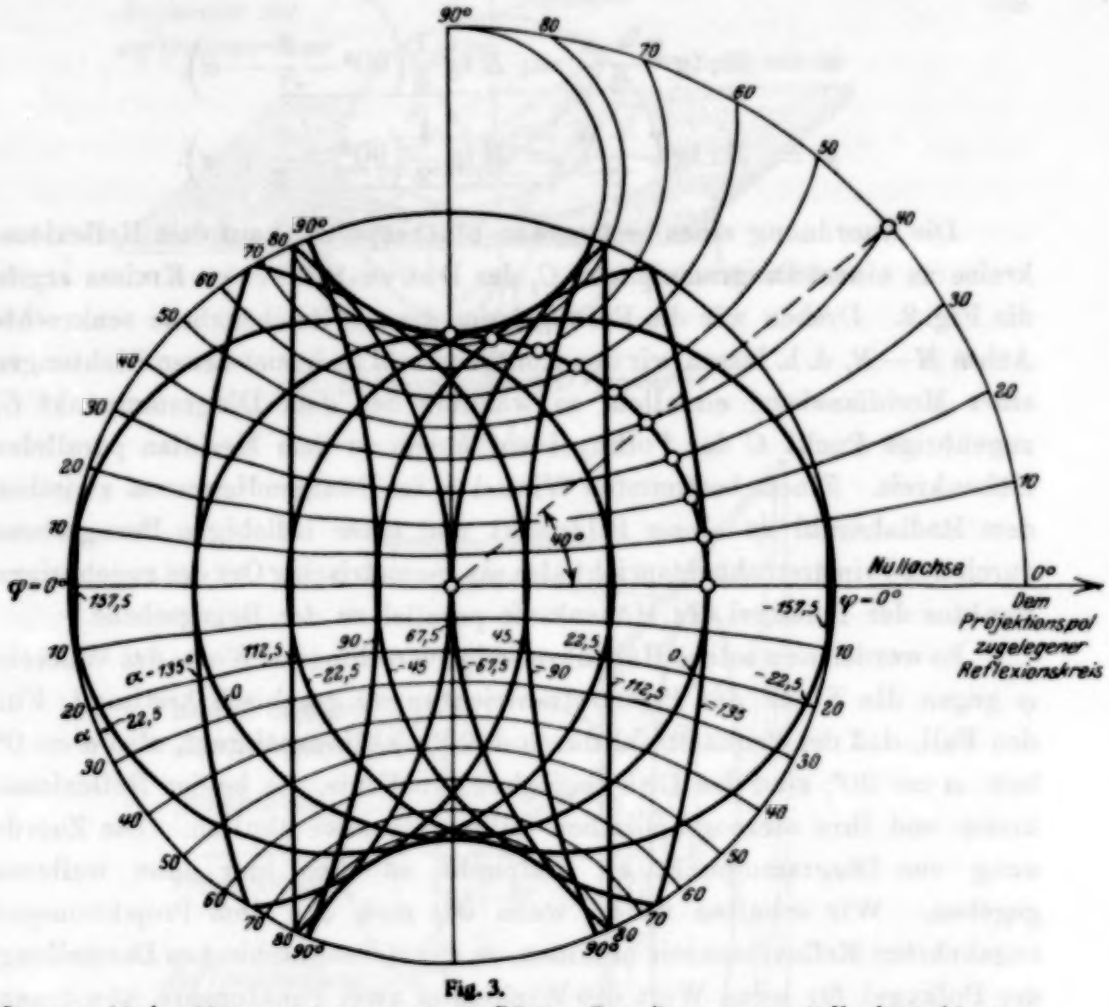


Fig. 3.
Stereographisches Netz zur Auswertung von Röntgen-Faserdiagrammen mit Kupferstrahlung an Aluminium für die Polfigur des Würfels (001). Konstruktion der Höhenkreise.

auf einem über das Auswertungsnetz gelegten Pauspapier als Belegungen in die Polfigur eingezeichnet; soweit sie in die untere Hälfte der Polkugel fallen, können sie gemäß der Kugelsymmetrie diametral in die obere Hälfte übertragen werden.

---

* F. Wever und W. E. Schmid, Mitt. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch. **11**, 109, 1929.

Als einfaches Beispiel sei hier die Durchführung einer Texturbestimmung an einem um 75% gezogenen Aluminiumdraht gegeben. Um die Ungleichmäßigkeit der Absorption der Röntgenstrahlen, wie sie sich bei Aufnahmen an Stäbchen ergibt, zu vermeiden, wurde aus der Probe ein Plättchen in der Längsrichtung herausgeschnitten und auf 0,2 bis 0,3 mm abgeätzt. Die Zugachse Z wurde senkrecht zur Zeichenebene des

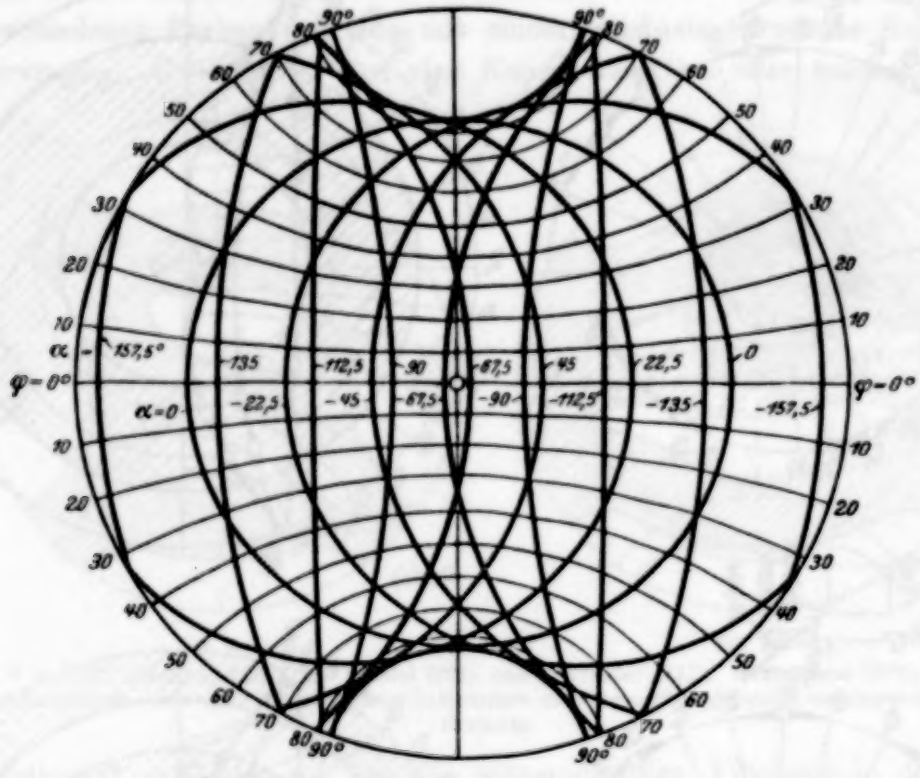


Fig. 4.
Stereographisches Netz zur Auswertung von Röntgen-Faserdiagrammen mit Kupferstrahlung an Aluminium für die Polfigur des Oktaeders (111).

Auswertungsnetzes angenommen. Für die Ermittlung der Polfigur eines bestimmten Ebenenkomplexes genügt infolge der axialen Symmetrie der Textur, wenn $\frac{\vartheta}{2} < 45^0$ ist, eine einzige Aufnahme, die so zu legen ist, daß der entsprechende Reflexionskreis durch Z geht. Für Würfel und Oktaeder von Aluminium- und Kupferstrahlung ist dies bei einem Einstrahlungswinkel $\alpha = 67{,}5^0$ gegen die Zugachse hinreichend erfüllt. Zur Sicherung des Ergebnisses im Hinblick auf die Intensitätsverteilung wurde diese Aufnahme durch eine weitere unter $\alpha = 90^0$ ergänzt. Fig. 5 und 6 zeigen die beiden Diagramme und ihre Ausmessung, während in Fig. 7 und 8 die Bestimmung der zugehörigen Polfiguren wiedergegeben ist.

2. Analyse der Polfiguren. In dem eben untersuchten Falle einer reinen Fasertextur läßt sich die Zuordnung der Belegung zu bestimmten Kristallitlagen einfach und sicher durchführen. Unter Zuhilfenahme eines

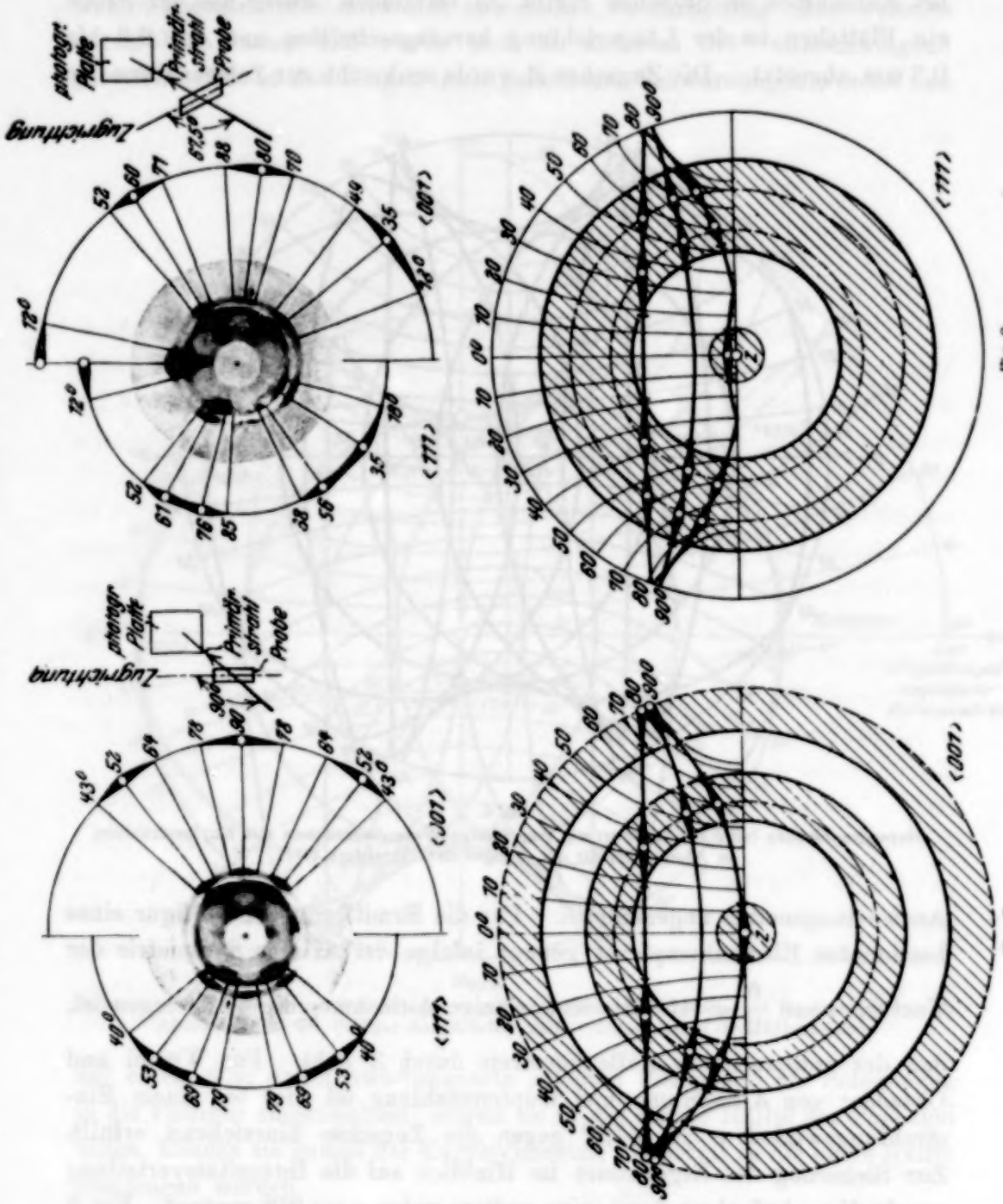


Fig. 8.

Fig. 7.

Fig. 7 und 8. Polfiguren von gezogenem Aluminium. Auswertung von Fig. 5 und 6.

Wulffschen Netzes zeigt sich unmittelbar, daß die Belegungsmaxima für den Würfel unter Winkeln von 0 und 90° bzw. 55°, für das Oktaeder

unter 55° bzw. 0 und 71° zur Zugachse liegen. Wir haben demnach eine doppelte Faserung nach [001] und [111], wie dies auch von anderer Seite* festgestellt wurde.

Größere Schwierigkeiten bereitet die Analyse der Polfiguren, wenn es sich um eine Textur niedrigerer Symmetrie handelt. Um eine klare Übersicht über die mit dem experimentellen Befund verträglichen Kristallitlagen zu erhalten, empfiehlt es sich hier, die ermittelten Polfiguren in verschiedenen Farben auf eine mit einem Gradnetz versehene Kugel zu übertragen. Über diese wird eine Kappe aus Glas oder transparentem

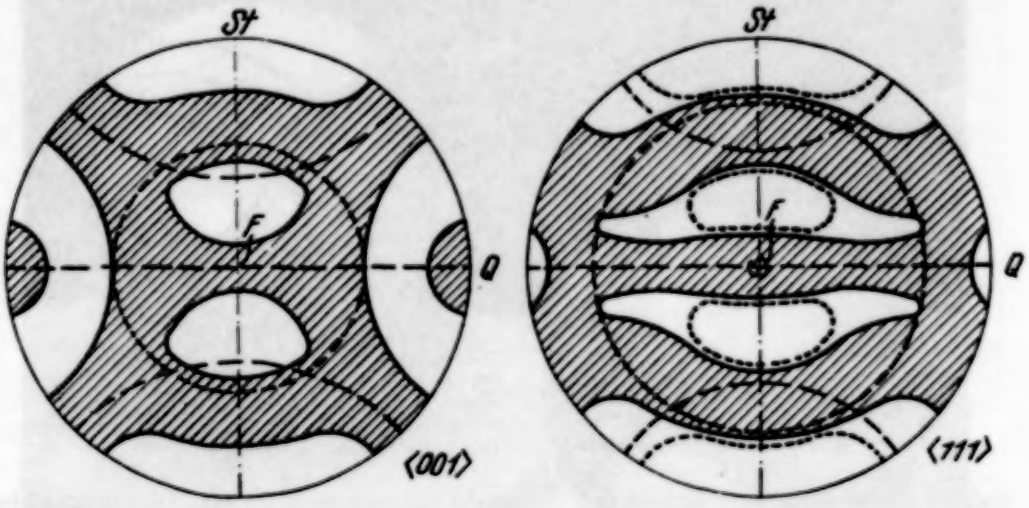


Fig. 9. Fig. 10.

Fig. 9 und 10. Flächenpolfigur für Würfel ⟨001⟩ und Oktaeder ⟨111⟩. Aluminium 73 % parallelepipedisch-eben verformt. Deutung der Anisotropie als Überlagerung zweier axialsymmetrischen Texturen.

Zelluloid** gestülpt, auf der die entsprechenden Flächenpole des Einkristalls eingezeichnet werden. Jeder Stellung der Kappe, bei der alle diese Pole in belegten Zonen der zugehörigen Polfiguren liegen, entspricht in dem untersuchten Haufwerke eine nach dem experimentellen Befund mögliche Kristallitlage, während alle Einstellungen, für die ein Pol der Kappe in unbelegtes Gebiet der entsprechenden Polfigur fällt, für die Textur ausscheiden.

Als Beispiel für eine Textur niedriger Symmetrie sind in Fig. 9 und 10 die Polfiguren für Würfel und Oktaeder eines um 73 % parallelepipedisch-eben verformten, Aluminiums wiedergegeben. Die parallelepipedisch-

* M. Ettisch, M. Polanyi und K. Weissenberg, ZS. f. phys. Chem. **99**, 332, 1921. Auffallend ist die von uns nachgewiesene große Intensität der Würfellage im Gegensatz zu dem Befund von E. Schmid und G. Wassermann, ZS. f. Phys. **42**, 779, 1927.

** Bezugsquelle: Rheinische Gummi- und Zelluloidfabrik, Mannheim.

ebene Verformung, stellt dabei eine Art Idealisierung des Walzvorganges dar; quader- oder würfelförmige Proben wurden einer homogenen Stauchung unterworfen, bei der der Stoffabfluß nur in einer einzigen zur Stauchachse senkrechten Richtung F erfolgen konnte*. Fig. 11 zeigt die Darstellung der Textur auf dem Kugelmodell und die Kappe mit den Würfel- und Oktaederpolen des kubischen Gitters.

Bei der Analyse soll nun beispielsweise von den von F. Wever** einerseits und von H. Mark und K. Weissenberg*** anderseits ange-

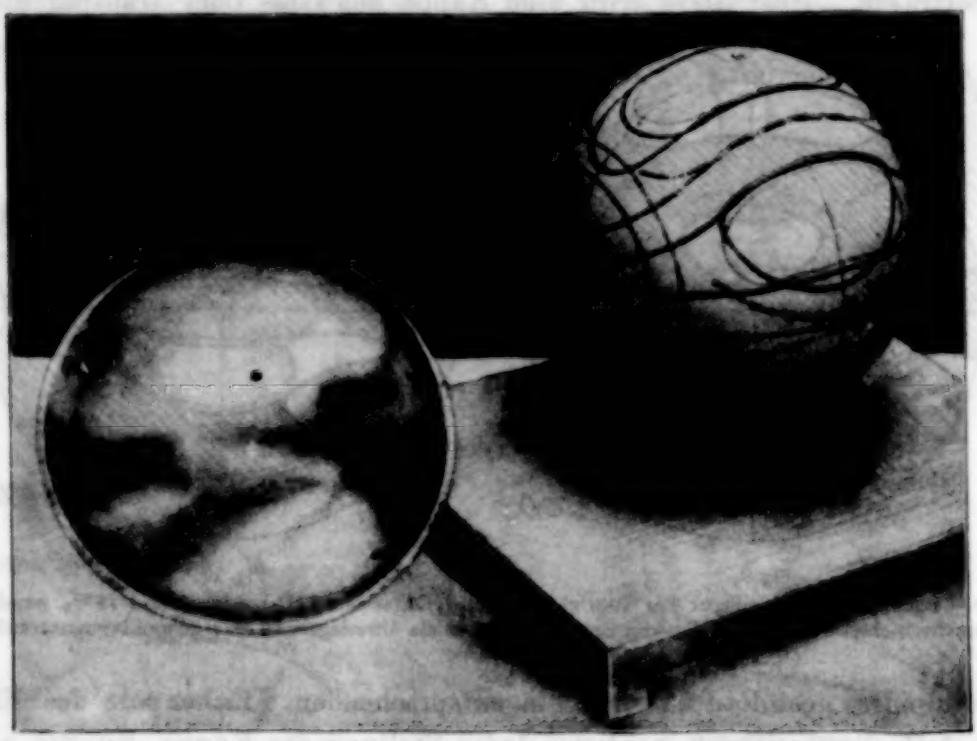


Fig. 11. Holzkugel und Zelluloidkappe für die Analyse der Polfiguren.

gebenen idealen Lagen der Walztextur des Aluminiums ausgegangen werden, die durch [111] in der Walzrichtung und [011] in der Querrichtung, bzw. durch [111] in der Querrichtung und [011] in den Walznormalen gekennzeichnet sind. Wir stellen dementsprechend einmal eine [111]-Richtung in die Stoffabflußrichtung F auf der Holzkugel ein. Es zeigt sich, daß sich außer einer Einstellung mit [011] in der Querrichtung noch eine ganze Reihe von zusammenhängenden Stellungen der Zelluloidkappe ergeben, die mit dem Untersuchungsergebnis im Einklang stehen. Ebenso finden wir neben der von Mark und Weissenberg angegebenen Lage noch eine zu-

* F. Wever und W. E. Schmid, a. a. O.; ZS. f. Metallk. demnächst.
** A. a. O.
*** ZS. f. Phys. 14, 328, 1923.

sammenhängende Folge von Stellungen mit einer [011]-Richtung in der Stauchachse. Die Anisotropie läßt sich demnach als die Überlagerung zweier beschränkter Fasertexturen* auffassen, sie enthält sowohl Teile einer axialsymmetrischen Zugtextur nach der Fließrichtung, als einer ebensolchen Stauchtextur nach der Stauchrichtung der ebenen Verformung. In Fig. 9 und 10 sind die idealen Polfiguren der beiden axialsymmetrischen Texturen gestrichelt eingezeichnet.

Auch über das Wesen der Streuung der Kristallitlagen lassen sich mittels Kugelmodell und Kappe wertvolle Aufschlüsse gewinnen. Fig. 12

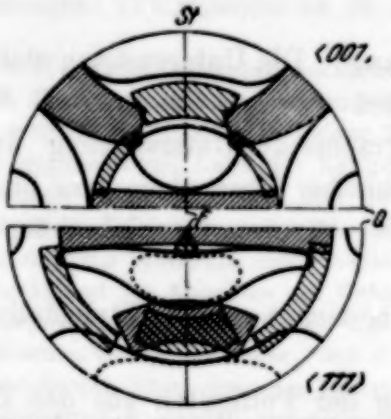


Fig. 12. Aufbau der Textur von Aluminium bei parallelepipedisch-ebener Verformung aus den Texturen bei axial-symmetrischer Verformung mit Streuung.

zeigt, wie sich die Polfiguren der ebenen Verformung aus Teilen der realen axialsymmetrischen Texturen aufbauen lassen. Dabei sind die engschraffierten Bereiche einer Stauchtextur, die weitschraffierten einer Zugtextur um die Stauch- bzw. Stoffabflußrichtung der ebenen Verformung als Achse zugeordnet. Von der Stauchtextur finden sich alle die Kristallitlagen, für die eine [001]-Richtung nicht mehr als ungefähr 50 bis 60° von der Fließrichtung abweicht, während von denjenigen der Zugtextur nur solche mit einer [011]-Richtung in einem Winkelbereich von 20 bis 30° zur Querrichtung auftreten.

Neben den so gekennzeichneten Kristallitlagen lassen sich noch eine große Zahl weiterer nachweisen, die mit dem röntgenographischen Befund ebenfalls im Einklang stehen, so z. B. auch Teile einer beschränkten Fasertextur um [112] in der Walzrichtung entsprechend den von Mark und Weissenberg** über die Streuung der Walzlage gemachten Angaben. Welche von diesen Einstellungen der Textur tatsächlich zugrunde liegen,

* R. Glocker, ZS. f. Metallk. **16**, 180, 1924; Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin, J. Springer, 1927, S. 303.

** ZS. f. Phys. **14**, 328, 1923.

läßt sich aus der röntgenographischen Untersuchung allein nicht erkennen. Eine Entscheidung bedarf der Hinzunahme weiterer Gesichtspunkte, die sich im vorliegenden Falle aus einer Betrachtung des erzeugten Fließvorganges der ebenen Verformung gewinnen lassen. Es zeigt sich, daß dieser als die Überlagerung einer axialen Dehnung und Stauchung nach der Fließ- bzw. Stauchrichtung der ebenen Verformung als Achse aufgefaßt werden kann*. Dadurch gewinnt die gegebene Beschreibungsweise an Wahrscheinlichkeit, die, wenn sie auch keine strenge Wiedergabe der Anisotropie darstellt, die gefundenen Polfiguren in guter Näherung erfaßt.

Zusammenfassung. Die Untersuchung statistischer Anisotropie in Kristallhaufwerken wird zweckmäßig in zwei Schritten durchgeführt:

1. Die röntgenographische Untersuchung der Orientierungen bestimmter kristallographischer Ebenenkomplexe bis zu einer vollständigen Ermittlung der Flächenpolfiguren für einige der dichtestbelegten Netzebenen.

2. Die Zuordnung bestimmter Kristalliteinstellungen zu den gefundenen Ebenen-Lagen.

Für die Ableitung der Polfiguren aus den Debye-Scherrer-Diagrammen werden sphärische Netze angegeben, mit denen die Schwärzungsstellen unmittelbar als Belegungen in eine stereographische Darstellung der Polkugel eingetragen werden können. Die Analyse der Polfiguren kann mit Hilfe eines Wulffschen Netzes oder an Hand eines Modells der Polkugel mit einer den Einkristall darstellenden Kappe vorgenommen werden.

Düsseldorf, Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Juni 1929.

* F. Wever und W. E. Schmid, a. a. O.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Das Wesen der Höhenstrahlung.

Von W. Bothe und W. Kolhörster.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juni 1929.)

Stellt man zwei Geiger-Müllersche Zählrohre aneinander, so findet man in den Ausschlägen, welche durch die Höhenstrahlung hervorgerufen werden, einen erheblichen Bruchteil solcher, welche gleichzeitig in beiden Zählrohren erfolgen. Aus der Abhängigkeit von der gegenseitigen Lage der Zählrohre sowie aus der großen Häufigkeit dieser Koinzidenzen ist zu schließen, daß sie den Durchgang einzelner Korpuskularstrahlen durch beide Zählrohre anzeigen. Die Absorbierbarkeit dieser Korpuskularstrahlen wurde dadurch bestimmt, daß absorbierende Schichten zwischen die beiden Zählrohre gebracht und die Abnahme der Koinzidenzen gemessen wurde. Es ergab sich, daß die Korpuskularstrahlung ebenso stark absorbiert wird wie die Höhenstrahlung selbst. Hieraus ist zu schließen, daß die Höhenstrahlung, soweit sie sich in den bisher beobachteten Erscheinungen äußert, korpuskularer Natur ist. Ihre voraussichtlichen Eigenschaften werden aus diesem Gesichtspunkt diskutiert.

I. Ziel und Methode der Untersuchung.

1. Ziel der Versuche. Die Höhenstrahlungsforschung hat insofern einen eigentümlichen Weg genommen, als die verschiedensten Eigenschaften der Höhenstrahlung, wie Intensität, Verteilung, Absorption und Zerstreuung, ja selbst ihr Ursprung untersucht und diskutiert wurden, während die eigentliche Hauptfrage, nämlich die nach dem Wesen der Höhenstrahlung, bisher keine experimentelle Beantwortung gefunden hat. Dies hat vor allem darin seinen Grund, daß es wegen der geringen Intensität und des großen Durchdringungsvermögens dieser Strahlen nicht ohne weiteres möglich ist, ausgeblendete Strahlenbündel zu untersuchen. Wenn man bisher übereinstimmend der Ansicht den Vorzug gab, daß die Höhenstrahlung eine sehr harte γ-Strahlung ist, so geschah dies wohl allein wegen des ungeheuren Durchdringungsvermögens, welches man sich an einer Korpuskularstrahlung noch schwerer vorstellen konnte. Immerhin ist von fast allen beteiligten Autoren auch auf die grundsätzliche Möglichkeit von Elektronenstrahlung hingewiesen worden. In etwas anderem Zusammenhang, nämlich mit der Zustromtheorie für die Erhaltung der negativen Erdladung, haben Schweidler, Swann und Hoffmann,

einem Gedanken von Simpson folgend*, direkt nach einer durchdringenden Elektronenstrahlung geforscht, indem sie untersuchten, ob ein isoliert aufgestellter Metallklotz sich allmählich auflud; das Ergebnis dieser Versuche war negativ. Dagegen fand Skobelzyn** auf seinen schönen Wilson-Aufnahmen Elektronenbahnen nicht radioaktiver Herkunft, deren große magnetische Steifheit auf eine Energie von mindestens $1{,}5 \cdot 10^7$ e-Volt schließen ließ. Man muß mit Skobelzyn annehmen, daß diese schnellen Elektronen mit der Höhenstrahlung zusammenhängen; denn es ist wohl kaum zu bezweifeln, daß auch die in gewöhnlicher Weise gemessene Ionisation durch Höhenstrahlung ihre direkte Ursache in einer Korpuskularstrahlung hat. Das eigentliche Problem ist daher folgendes: Ist diese Korpuskularstrahlung als Sekundärstrahlung einer γ-Strahlung aufzufassen, wie bisher üblich, oder stellt sie selbst die Höhenstrahlung dar?

Für die Beantwortung dieser Frage ist es besonders wichtig, das Durchdringungsvermögen der Korpuskularstrahlung zu kennen. Stimmt dieses mit demjenigen der Höhenstrahlung selbst überein, so wird die Annahme sehr nahegelegt, daß die Höhenstrahlung selbst korpuskularen Charakter hat. Ist dagegen die Korpuskularstrahlung merklich weicher als die Höhenstrahlung, so muß diese eine γ-Strahlung sein, welche erst beim Auftreffen auf Materie die Korpuskularstrahlung erzeugt. Wir haben nun, von der hergebrachten γ-Strahlhypothese ausgehend, Versuche unternommen, um das Durchdringungsvermögen der zu erwartenden Sekundärelektronen zu bestimmen. Es zeigte sich im weiteren Verlauf, daß diese Versuche eine Entscheidung in dem oben erwähnten Sinne ermöglichten.

2. Versuchsmethode. Im Gebiet radioaktiver γ-Strahlen hat man vielfach den Absorptionskoeffizienten von Sekundärelektronen in der Weise bestimmt, daß man ein von Korpuskularstrahlen freies γ-Bündel auf variable Schichten der Versuchssubstanz auffallen läßt und den Anstieg der erzeugten Elektronenstrahlung mit wachsender Schichtdicke mißt***. Diese Methode ist jedoch auf eine γ-Höhenstrahlung nicht anwendbar, denn diese hätte bei ihrem Durchgang durch die irdische Atmosphäre reichlich Gelegenheit, Sekundärelektronen zu erzeugen, und es wäre praktisch nicht möglich, ein von diesen durchdringenden Elektronen gesäubertes

---

* G. C. Simpson, Nature **69**, 270, 1904; E. v. Schweidler, Wien. Ber. **127**, 515, 1918; Ann. d. Phys. **63**, 726, 1920; W. F. G. Swann, Terr. Magn. and Atm. El. **20**, 105, 1915; Phys. Rev. **9**, 555, 1917; Journ. Frankl. Inst. **203**, 11, 1927; G. Hoffmann, Phys. ZS. **27**, 296, 1926.

** D. Skobelzyn, ZS. f. Phys. **43**, 371, 1927; **54**, 686, 1929.

*** Siehe zum Beispiel K. W. F. Kohlrausch, Radioaktivität, S. 139ff., 1928 (Handb. d. Experimentalphys., Bd. XV).

Höhenstrahlenbündel herzustellen. Die Dicke der Atmosphäre ist sogar ausreichend, um eine γ-Höhenstrahlung von dem bekannten Durchdringungsvermögen völlig mit Sekundärelektronen zu sättigen, so daß in den uns im allgemeinen zugänglichen Meereshöhen die β-Intensität überall proportional der γ-Intensität wäre, selbst in verschiedenen Substanzen, weil gegenüber so harten Strahlen alle Substanzen sich wie ein Gas aus freien Elektronen verhalten werden. Obwohl also die beobachtete Ionisationswirkung unmittelbar der β-Strahlung zuzuschreiben wäre, müßten doch alle in der üblichen Weise ausgeführten Absorptionsmessungen so verlaufen, als ob die γ-Strahlung direkt wirksam wäre. Denkbar wäre allerdings noch, daß durch Sekundär- oder Streustrahlungen an der Grenze zweier Substanzen Übergangseffekte hervorgerufen werden, etwa nach Art der von G. Hoffmann angenommenen*. Dies würde die Verhältnisse noch verwickelter gestalten.

Man ist hiernach gezwungen, auf die Verfolgung einzelner Strahlenteilchen mittels einer Zählmethode auszugehen**. Der Geigersche Spitzenzähler wäre für solche Untersuchungen kaum geeignet, da er über ein zu kleines Volumen zählt. Erst der von Geiger und Müller*** kürzlich ausgearbeitete Zählertyp, das „Elektronenzählrohr", eröffnete die Aussicht auf eine erfolgreiche Bearbeitung der in Frage stehenden Probleme, da diesem Instrument vermöge seines fast unbegrenzt zu steigernden wirksamen Volumens leicht die jeweils erforderliche Empfindlichkeit gegeben werden kann.

Da sich bereits bei den ersten Versuchen mit zwei aneinandergestellten Zählrohren koinzidierende Ausschläge zeigten, lag es nahe, zur Identifizierung eines einzelnen Strahlenteilchens das Koinzidenzprinzip in folgender Form zu benutzen. Die Ausschläge der beiden Zählrohre wurden wie üblich auf einem gemeinsamen Film registriert, wobei der Durchgang eines und desselben Strahlenteilchens durch beide Zählrohre sich scharf und deutlich als Koinzidenz zwischen den beiderseitigen Ausschlägen zu erkennen gab. Wurden nun absorbierende Schichten zwischen die beiden Zählrohre gebracht, so sollte die Häufigkeit der Koinzidenzen, als Funktion der Absorberdicke aufgetragen, unmittelbar die Absorptionskurve der Korpuskularstrahlung darstellen.

---

* G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **82**, 428, 1927.

** Eine elektrische Zählmethode haben bereits V. F. Hess und R. W. Lawson auf die Höhenstrahlung angewandt (Wien. Ber. **125**, 285, 1916).

*** H. Geiger und W. Müller, Die Naturwiss. **16**, 617, 1928. Auf die Bedeutung dieses Instrumentes für die Höhenstrahlungsforschung ist dort schon nachdrücklich hingewiesen.

Dies war der Grundgedanke des Versuchsverfahrens, dessen Richtigkeit allerdings weiter unten noch durch ausführliche experimentelle und theoretische Diskussion zu erhärten sein wird. Es liegt wohl auf der Hand, daß diese Methode sehr ausgedehnte Versuchsreihen erfordert, wenn sie sichere Resultate ergeben soll; betrug doch bei unseren Hauptversuchen die maximale Häufigkeit der Koinzidenzen nur 2,7/min. Für die hier gewonnene mäßige Genauigkeit waren schon rund 90000 Einzelausschläge zu registrieren. Trotz dieses Nachteils scheint uns jedoch die Methode zurzeit unersetzbar.

II. Hauptversuche.

3. Anordnung und Auswertungsverfahren. In Fig. 1 ist die Anordnung dargestellt, welche mit geringen Abänderungen für alle Höhenstrahlungsversuche benutzt wurde. Die beiden Zählrohre Z_1 Z_2 hatten

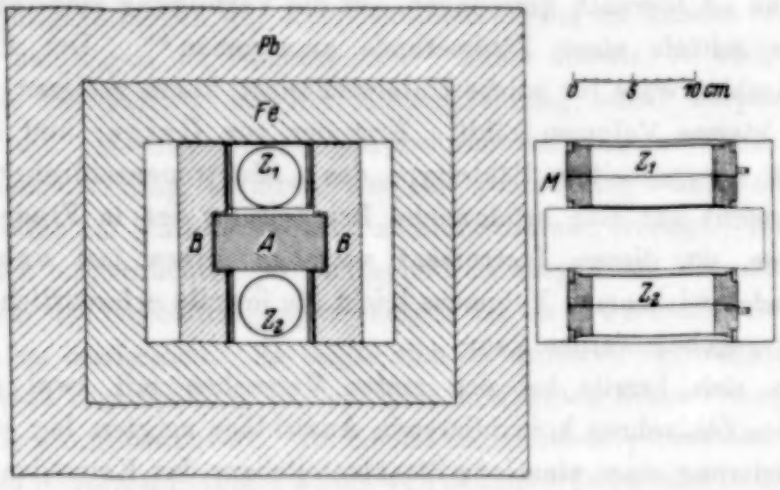


Fig. 1.

innen 5 cm Durchmesser und 10 cm Länge; sie waren anfangs aus 1 mm starkem Messing, später aus 1 mm starkem Zink hergestellt und an den Enden mit Ebonitstopfen verschlossen, welche die zentralen Drähte trugen. Diese waren nach dem Verfahren von Geiger und Müller präpariert. Die Zählrohre waren mit trockener, kohlensäure- und emanationsfreier Luft von 4 bis 6 cm Hg-Druck gefüllt. Sie wurden durch ein Messinggestell M getragen, welches so eingerichtet war, daß Absorberschichten bis zu 45 mm Dicke zwischen die Zählrohre gebracht werden konnten. Seitlich waren die Rohre durch Bleiklötze BB geschützt; diese hatten Nuten, in welche der Absorber eingriff. Die Dicke dieser Seitenblenden war stets so bemessen, daß ein Strahlenteilchen, welches etwa durch Streuung um den Absorber herum aus dem einen Zählrohr in das andere gelangen

wollte, eine wesentlich größere Masse zu durchdringen hatte, als der Absorber darbot. Die ganze Vorrichtung befand sich in einem Panzer von 5 cm Eisen (innen) plus 6 cm Blei (außen). Das Blei war etwa 150 Jahre alt und als γ-strahlungsfrei befunden. Diese Panzerung reichte aus, um die radioaktive Umgebungsstrahlung praktisch unwirksam zu machen. Durch den Panzer waren isoliert hindurchgeführt die beiden Zuleitungen für die Hochspannung und die Verbindungen zwischen den Zentralelektroden und den Elektrometern. Es wurde das von dem einen von uns angegebene Schlingenelektrometer* in „Nadelschaltung" benutzt. Die Spannung wurde sorgfältig für jedes der beiden Zählrohre auf günstigste Arbeitsweise einreguliert, sie betrug etwa — 1300 Volt und war für ein bestimmtes Zählrohr über die Versuchsdauer (bisher 3 Monate) konstant.

Das Verfahren zur Zählung der Ausschläge und Koinzidenzen war ganz das schon früher in der Reichsanstalt angewandte**. Es wurde mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 cm/sec registriert. Die Querschraffierung des Films, welche zur Ausmessung der zeitlichen Abstände gegenüberliegender Ausschläge nötig ist, wurde einfach dadurch hervorgebracht, daß vor der Zylinderlinse des Registrierapparates eine Blende durch ein Klingelwerk in rasche Schwingungen versetzt wurde. Bei der Auswertung wurden zwei gegenüberliegende Ausschläge als koinzidierend angesehen, wenn ihr Abstand weniger als 0,01 cm betrug, entsprechend etwa $^1/_{100}$ sec nach jeder Seite. Die Entscheidung hierüber war stets mit ausreichender Sicherheit möglich, wie die Übereinstimmung der unabhängigen Auswertung durch die zwei Beobachter zeigte. Von den so ermittelten Koinzidenzen mußten noch die „zufälligen" in Abzug gebracht werden, um die gesuchte Häufigkeit der „systematischen" Koinzidenzen zu erhalten. Die Erwartung für die zufälligen Koinzidenzen auf einer Filmlänge von l cm beträgt $2 \cdot 0{,}01 \cdot N_1 N_2/l$, wenn $N_1 N_2$ die beiderseitigen Ausschlagszahlen auf dieser Länge bedeuten.

Es war noch die Möglichkeit zu bedenken, daß die Ausschläge mit einer variablen Verzögerung eintraten, wie dies früher beim Spitzenzähler festgestellt war***. Dann hätte die Gefahr bestanden, daß wirkliche Koinzidenzen der Beobachtung entgingen, weil die zugehörigen Ausschläge um mehr als 0,01 cm auseinanderfielen. Daß dies nicht der Fall war, konnte daran erkannt werden, daß die Häufigkeit der Abstände von mehr

---

* W. Kolhörster, Phys. ZS. **26**, 654, 1925.

** W. Bothe und H. Geiger, ZS. f. Phys. **32**, 639, 1925; W. Bothe, ebenda **37**, 547, 1926.

*** W. Bothe und H. Geiger, a. a. O.

als 0,01 bis 0,02 cm dem obigen Ausdruck entsprach, welcher wiederum die Erwartung hierfür angibt.

Als Beispiel für eine Versuchsreihe und ihre Auswertung mag die Tabelle 1 dienen.

Die Versuche wurden an zwei Standorten ausgeführt, teils im Erdgeschoß, teils auf dem Dachboden des Hauptgebäudes der Reichsanstalt. In dem unteren Raume hatte die Höhenstrahlung Deckengewölbe aus Beton von insgesamt schätzungsweise 2 m Wasseräquivalent, dazu noch die Panzerdecke mit 1 m Wasseräquivalent zu durchsetzen, bevor sie in die Versuchsanordnung eintrat, in dem oberen Raume dagegen nur ein dünnes Oberlichtfenster, weil die Panzerdecke entfernt war.

Wurde die Zählrohranordnung in den Panzer gebracht, so nahmen die Ausschläge der beiden Instrumente beträchtlich an Häufigkeit ab. Der verbleibende Effekt, welcher nicht mehr durch die radioaktive Umgebungsstrahlung erklärt werden kann, ist mindestens zu einem wesentlichen Teil auf die Höhenstrahlung zurückzuführen, wie Geiger und Müller gezeigt haben*. Auch die Häufigkeit dieser Ausschläge entsprach im ganzen etwa den Angaben von Geiger und Müller, wenn man auf gleiche zählende Fläche umrechnet. Für verschiedene Exemplare von Zählrohren waren jedoch die Ausschlagszahlen bei sonst übereinstimmendem Verhalten ziemlich verschieden wegen der verschiedenen Reststrahlung, welche von der Rohrwandung ausging. Die kleinsten Ausschlagszahlen, nämlich bis herab zu 23/min im unteren Stockwerk, wurden mit den Zinkrohren gefunden; für die endgültigen Versuche wurde daher Zink beibehalten. Indessen gelang es nicht jedesmal, so gute Zähler herzustellen, z. B. zeigte das in den Hauptversuchen benutzte obere Zählrohr eine höhere Ausschlagszahl, offenbar infolge höherer Reststrahlung. Bei der Registrierung dieser Ausschläge zeigte sich sogleich eine so hohe Zahl von Koinzidenzen, daß diese nur durch Korpuskularstrahlen erklärt werden konnten (vgl. die ausführliche Diskussion Ziffer 9).

4. Versuche mit gefilterter Höhenstrahlung. Die ersten Versuche wurden im Erdgeschoß des Hauptgebäudes der PTR ausgeführt. Es stellte sich bald heraus, daß die Strahlung, welche die Koinzidenzen hervorrief, außerordentlich durchdringend sein mußte, denn einige kurze Versuchsreihen mit 1 cm und selbst 4 cm Blei als Absorber ergaben keine deutliche Abnahme der Koinzidenzen beim Einbringen des Absorbers. Noch dickere Bleischichten anzuwenden, schien uns nicht ratsam, da dann neben

* H. Geiger und W. Müller, Phys. ZS. 29, 839, 1928.

anderen Unbequemlichkeiten die ganze Apparatur einschließlich des Panzers hätte vergrößert werden müssen. Daher wurde für die endgültigen Versuche als Absorber ein Block aus Feingold (995,6) benutzt, der uns für kurze Zeit zur Verfügung stand. Der Block hatte eine mittlere Dicke von 4,1 cm und eine Fläche von $8{,}9 \times 17{,}5$ cm.

Mit dem Goldblock wurde wieder im Erdgeschoß eine längere Versuchsreihe ausgeführt. Der Einzelversuch, für den Tabelle 1 ein Beispiel gibt, umfaßte in der Regel 60 Minuten Registrierdauer; während dieser Zeit wurden abwechselnd je 15 Minuten mit und ohne Goldblock registriert. In Tabelle 2 sind die Versuche zusammengestellt. Das Gesamtergebnis zeigt, daß das Einbringen des Goldblockes weder die Ausschlagszahlen

Tabelle 1. Erdgeschoß, Film 14.

Registrierdauer min	Absorber cm Au	Filmlänge cm	Ausschläge oben	Ausschläge unten	Koinzidenzen (gezählt)	Zufällige Koinzidenzen (berechnet)	Systemat. Koinzidenzen (berechnet)
7	0	391	310	176	10	2,8	7,2
15	4,1	894	623	323	36	4,5	31,5
15	0	823	619	364	33	5,5	27,5
15	4,1	878	625	324	27	4,6	22,4
8	0	496	339	187	13	2,6	10,4
Summe: 30	0	—	1268	727	—	—	45,1
„ 30	4,1	—	1248	647	—	—	53,9

Tabelle 2. Erdgeschoß.

Film Nr.	Ohne Absorber				Mit 4,1 cm Gold			
	Registrierdauer min	Ausschläge oben	Ausschläge unten	Systematische Koinzidenzen	Registrierdauer min	Ausschläge oben	Ausschläge unten	Systematische Koinzidenzen
9	16	633	428	23,3	16	642	429	33,8
10	20	726	468	29,4	20	742	460	34,3
11	26	959	642	50,0	30	1130	721	59,8
12	32	1252	766	60,0	30	1109	666	57,3
13	30	1168	668	38,1	30	1156	640	35,6
14	30	1268	727	45,1	30	1248	647	53,9
15	27	1249	625	52,1	30	1315	662	43,5
16	30	1256	661	54,8	30	1263	615	38,1
Σ	211	8511	4985	352,8	216	8605	4840	356,3
in 216 min	—	8713	5003	361,2	—	8605	4840	356,3
pro min	—	40,3	23,6	1,67	—	39,8	22,4	1,65

Abnahme der Koinzidenzen in 216 min ($\pm$ m. F.): $5{,}4 \pm 26{,}8 = (1{,}5 \pm 7{,}4)\%$.

noch die Koinzidenzzahlen um wesentlich mehr als den statistischen Fehler* beeinflußt. Berechnet man rein formal, ohne zunächst die Bedeutung dieser Größe zu erörtern, aus der relativen Differenz der Koinzidenzzahlen mit und ohne Gold den Massenabsorptionskoeffizienten (μ/ϱ) in Gold, so findet man

$$\mu/\varrho = (0{,}2 \pm 0{,}9) \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm^2/g}.$$

Dieses Ergebnis ließ uns bereits vermuten, daß die „atmosphärische" Korpuskularstrahlung, welche die Koinzidenzen hervorbringt, nicht als sekundäre β-Strahlung einer γ-Höhenstrahlung zu deuten ist. Denn der Massenabsorptionskoeffizient der schwach gefilterten Höhenstrahlung selbst ist schon von der Größenordnung 10^{-3}, so daß die von ihr erzeugte Sekundärstrahlung aller Voraussicht nach erheblich weicher sein müßte. Dann lag aber weiter die Vermutung nahe, daß die Abnahme der Häufigkeit der Koinzidenzen gemäß der Absorptionskurve der Höhenstrahlung selbst erfolgt. Diese Vermutung durch weitere Ausdehnung dieser Versuchsreihe nachzuprüfen, erschien uns bei den geringen zu erwartenden Differenzen zu langwierig. Außerdem waren die hier obwaltenden Bedingungen dadurch unnötig erschwert, daß die Höhenstrahlung, bevor sie auf die Zählrohre traf, mehrere starke Deckengewölbe aus Beton und den Fe-Pb-Panzer zu durchsetzen hatte, was zusammen einer Wasserschicht von rund 3 m äquivalent war. Eine solche Schicht bringt nämlich schon eine bedeutende Härtung der Höhenstrahlung durch Ausfiltern der weicheren Bestandteile hervor, wie ja von den nach der Ionisationsmethode ausgeführten Absorptionsmessungen her bekannt ist. Hiernach bestand Aussicht, durch Versuche an möglichst wenig gefilterter Höhenstrahlung eher zu quantitativen Ergebnissen zu gelangen, einmal wegen des größeren Absorptionskoeffizienten, dann auch wegen der größeren Intensität.

5. Versuche mit ungefilterter Höhenstrahlung. Es wurde nunmehr ein Versuchsstand auf dem Dachboden desselben Gebäudes bezogen, wo nach Entfernen der Panzerdecke die Höhenstrahlung ganz unmittelbar auf die Zählrohre wirken konnte; die Seitenwände des Panzers überragten den oberen Rand des oberen Zählrohres um 9 cm. Im übrigen war die ganze Anordnung dieselbe wie vorher, und die Versuche wurden in genau derselben Weise wie früher durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3. Es bestätigte sich unsere Erwartung: Sowohl die Ausschlagszahlen als auch die Koinzidenzzahlen sind größer als im Erdgeschoß, der

* Der mittlere Fehler (m. F.) der Differenz zweier normal schwankender Zahlen $a - b$ ist $\sqrt{a + b}$, da sich die mittleren Fehlerquadrate a und b addieren.

größeren Intensität der Höhenstrahlung entsprechend. Bei Einschalten des Goldblocks nehmen die Ausschläge des unteren Zählers und vor allem die Koinzidenzen deutlich ab, während die Ausschläge des oberen Zählers ungeändert bleiben. Der Massenabsorptionskoeffizient in dem oben angegebenen formalen Sinne berechnet sich aus den Koinzidenzzahlen zu

$$\frac{\mu}{\varrho} = (3{,}5 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm^2/g}.$$

Für die ungefilterte Höhenstrahlung sind in verschiedenen Substanzen im allgemeinen Massenabsorptionskoeffizienten zwischen 2 und $5 \cdot 10^{-3}$, gelegentlich noch höhere bestimmt worden. Da somit die Koinzidenzen zumindest ungefähr nach der Absorptionskurve der Höhenstrahlung selbst abnehmen, liegt die Annahme nahe, daß die Höhenstrahlung überhaupt nur als Korpuskularstrahlung sich äußert. Die Berechtigung für diese Annahme kann allerdings erst durch die folgende experimentelle und theoretische Diskussion erwiesen werden.

Tabelle 3. Dachgeschoß.

Film Nr.	Ohne Absorber				Mit 4,1 cm Gold			
	Registrierdauer min	Ausschläge oben	Ausschläge unten	Systematische Koinzidenzen	Registrierdauer min	Ausschläge oben	Ausschläge unten	Systematische Koinzidenzen
17	30	1 819	1 007	85,7	30	1 862	930	70,6
18	30	1 604	1 092	84,5	30	1 702	998	81,7
19	30	1 621	1 009	81,2	30	1 587	912	55,3
20	30	1 589	1 043	95,3	30	1 487	832	59,8
21	25	1 331	808	67,6	30	1 570	843	55,3
22	30	1 556	894	70,3	30	1 564	861	57,3
23	28	1 540	1 009	87,2	30	1 630	880	60,2
24	29	1 642	1 038	71,7	30	1 716	881	66,1
25	30	1 688	1 019	88,0	30	1 720	885	65,2
26	30	1 669	1 025	81,9	30	1 598	840	49,4
27	29	1 590	934	76,3	30	1 702	801	61,3
28	37	2 137	1 263	90,8	30	1 676	899	61,0
Σ	358	19 786	12 141	980,5	360	19 814	10 562	743,2
in 360 min	—	19 897	12 209	986,0	—	19 814	10 562	743,2
pro min	—	55,3	33,9	2,74	—	55,0	29,3	2,06

Abnahme der Koinzidenzen in 360 min: $242{,}8 \pm 41{,}6 = (24{,}6 \pm 4{,}2)\,\%$.

III. Kontroll- und Hilfsversuche.

6. Die Reststrahlung. Da die Ausschläge des unteren Zählrohres in gewissem Sinne ein Maß für die jeweilige Höhenstrahlungsintensität mit und ohne Absorber abgaben, so war es für eine möglichst

umfassende Diskussion des gesamten Beobachtungsmaterials wichtig, die „Reststrahlung" dieses Rohres zu kennen, d. h. die Häufigkeit der Ausschläge bei Abwesenheit irgendwelcher von außen eindringender Strahlung. Zu diesem Zwecke wurde das Rohr im Berlepschschacht der Preußischen Bergwerks- und Hütten-A.-G., Berginspektion Staßfurt, beobachtet*. Die Versuche wurden im „Großen Festsaal" bei 406 m Tiefe im jüngeren Steinsalz unter den Bedingungen der Hauptversuche ausgeführt. Als Panzerung diente allseitig 11 cm starkes strahlungsfreies Blei. Es ergaben sich 5,7 Ausschläge/min. An dieser Zahl war noch deswegen eine kleine Korrektion anzubringen, weil der Kaliumgehalt des Steinsalzes, obwohl er nur wenige Promille betrug, doch noch eine für das Zählrohr durchaus merkliche γ-Strahlung aussandte: denn ohne Bleipanzer stiegen die Ausschläge auf 9,0/min. Da die Panzerung noch 7% der Kalium-γ-Strahlung durchließ, entfielen auf diese im Panzer 0,2 Ausschläge/min. Als Reststrahlung des unteren Zählrohres ergibt sich somit 5,5/min. Nach Rückkehr in die PTR wurde das Rohr kontrolliert und unverändert befunden.

Zwei Kopien dieses Zählrohres, welche auch über Tage dieselben Ausschlagszahlen ergaben wie das Originalrohr, wurden in derselben Weise untersucht und zeigten als Reststrahlung 4,2 bzw. 6,2 Ausschläge/min. Ferner wurde die Reststrahlung noch besonders auf Koinzidenzen untersucht: das Originalrohr und eine der Kopien**, unmittelbar übereinandergelegt, ergaben während einer Stunde keine einzige Koinzidenz. Hiernach konnten nicht mehr als etwa 0,3% der Restausschläge koinzidieren, während die Höhenstrahlung unter gleichen Bedingungen 22% Koinzidenzen aufwies (vgl. Ziffer 7). Dies zeigt, daß die gemessene Reststrahlung in der Tat nichts mit der Höhenstrahlung zu tun hat und nur aus gewöhnlichen radioaktiven Strahlungen besteht, welche zu wenig durchdringend sind, um Koinzidenzen hervorzurufen (Ziffer 8).

Zu der Reststrahlung tritt nun bei den Hauptversuchen noch eine zweite, allerdings sehr kleine Korrektion, welche von den radioaktiven Strahlungen der Zimmerwände herrührt. Diese wurde in ganz ähnlicher Weise wie im Bergwerk durch Zählungen mit und ohne Panzer ermittelt Diese Strahlung ist zwar intensiver als die Kaliumstrahlung im Bergwerk dafür aber auch weniger durchdringend, so daß sie im Panzer wiederum

* Wir sind der Preußischen Bergwerks- und Hütten-A.-G., insbesondere Herrn Oberbergrat Dipl.-Ing. Schreiber, für ihr bereitwilliges Entgegenkommen bei Ausführung der Versuche zu besonderem Danke verpflichtet.

** Leider wurde das Zählrohr, welches bei den Hauptversuchen oben lag, durch ein Mißgeschick unbrauchbar, ehe die Reststrahlungsmessung daran durchgeführt werden konnte.

nicht mehr als 0,2 Ausschläge/min erzeugte. Die gesamte an den Ausschlagszahlen des unteren Zählrohres bei den Hauptversuchen anzubringende Korrektion beträgt daher 5,7/min.

7. Einfluß der geometrischen Bedingungen auf die Koinzidenzen. Nach Berücksichtigung dieser Korrektion berechnet sich aus Tabelle 2 und 3, daß im Erd- bzw. Dachgeschoß, ohne Absorber, 9,3 bzw. 9,7 % der Ausschläge des unteren Rohres mit solchen des oberen Rohres koinzidieren. Diese Zahl, welche kurz als „Koinzidenzenbruch" bezeichnet werden möge, gilt für einen Abstand von 10,4 cm zwischen den Rohrachsen. Mit abnehmendem Rohrabstand nahm der Koinzidenzenbruch rasch zu, wie Tabelle 4 zeigt. Diese Zunahme ist in der Tat zu erwarten, wenn die die Koinzidenzen erzeugende Strahlung diffus ist, denn mit abnehmendem Rohrabstand wächst der Raumwinkel, welchen ein Zählrohr dem anderen darbietet.

Tabelle 4.
Dachgeschoß, Zählrohre übereinander, ohne Absorber.

Abstand der Rohrachsen mm	Koinzidenzenbruch (% der Ausschläge unten)	
	Erdgeschoß	Dachgeschoß
54	—	22,5
74	—	14,6
104	9,3	9,7

Wurden die Zählrohre horizontal nebeneinander, statt vertikal übereinander angeordnet, so ging der Koinzidenzenbruch auf rund die Hälfte zurück. Hieraus ist zu schließen, daß die Strahlung, welche die Koinzidenzen erzeugt, nicht isotrop ist, daß vielmehr ihre Intensität in vertikaler Richtung am größten ist. Eine solche Verteilung ist an der Höhenstrahlung selbst von verschiedenen Seiten beobachtet worden.

8. Koinzidenzen mit RaC γ-Strahlung. Es erschien uns angebracht, zur Kontrolle unseres Meßprinzips auch einen Fall zu untersuchen, in welchem das Ergebnis mit einiger Genauigkeit vorauszusehen war. Es wurden daher mit der RaC γ-Strahlung Versuche ausgeführt, welche denjenigen mit der Höhenstrahlung in jeder Beziehung analog waren. Um die in diesem Falle sehr störende Höhenstrahlung in ihrer Wirkung möglichst herabzudrücken, wurden kleinere und daher für Höhenstrahlung weniger empfindliche Zählrohre benutzt; ihr Durchmesser betrug 2 cm, ihre innere Länge 4 cm. Ferner wurden die Rohre nebeneinandergelegt, weil dann die Höhenstrahlung weniger Koinzidenzen

erzeugt als bei vertikaler Anordnung (Ziffer 7). Schließlich war noch zu bedenken, daß die gesuchte sekundäre Elektronenstrahlung der RaC γ-Strahlung nicht sehr durchdringend ist; deshalb wurden die einander zugekehrten Hälften der beiden Zählrohre aus nur 0,03 mm starker Aluminiumfolie hergestellt. Die Zählrohre wurden in einem gemeinsamen Glasrohr untergebracht, welches auf etwa 4 cm Hg ausgepumpt wurde (Fig. 2). Außerdem befanden sich in diesem Glasrohr zwei Schienen SS, in welche die jeweilige Absorptionsfolie A so eingeschoben wurde, daß sie ohne Öffnen des Glasrohres durch einfaches Neigen zwischen die beiden Zählrohre und wieder herausgebracht werden konnte. Diese Vorrichtung wurde wieder in den Eisen-Blei-Panzer gebracht. In diesem wurde nur ein Fenster ausgespart, durch welches die γ-Strahlen horizontal und senkrecht zu den Rohrachsen eintreten konnten. Als γ-Strahlenquelle diente ein Radiumpräparat von 0,032 mg in 70 cm Entfernung von dem Doppelzählrohr. Die Zahl der Koinzidenzen pro Minute als Funktion der Absorberdicke ist in Fig. 3 graphisch dargestellt; hierbei sind die Rohrwandungen in die Absorberdicke eingerechnet. Mit 2 mm Blei waren nicht merklich weniger Koinzidenzen vorhanden als mit 1 mm Aluminium. Von diesen Zahlen geht noch der Nulleffekt ab, d. h. die von der Höhenstrahlung verursachten Koinzidenzen. Diese wurden bei entferntem Radiumpräparat ermittelt und sind als $\times$ in Fig. 3 eingetragen. Man sieht, daß oberhalb 1 mm Aluminium nur noch „Höhenstrahlungskoinzidenzen" auftreten.

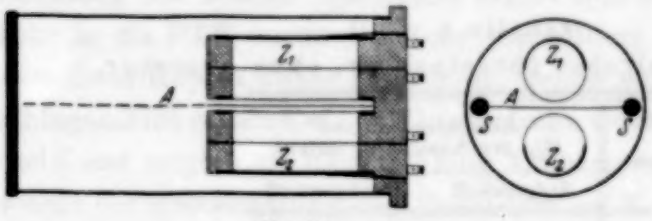


Fig. 2.

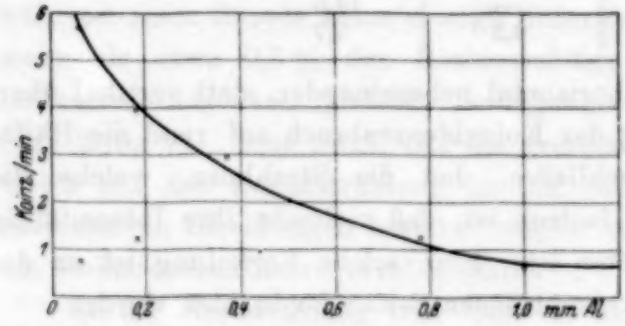


Fig. 3.

Diese Kurve sollte nun die Absorptionskurve der sekundären β-Strahlen darstellen. In der Tat entspricht das Ergebnis dieser Erwartung. Nach anderen Methoden ist früher bei RaC γ-Strahlen gefunden worden, daß man zwei Gruppen von Sekundärelektronen unterscheiden kann, deren Absorptionskoeffizienten in Aluminium 14 und

52,5 cm^{-1} betragen*. Unsere Absorptionskurve läßt auf einen mittleren Absorptionskoeffizienten von etwa 30 cm^{-1} schließen.

Noch in anderer Beziehung ist der Radiumversuch interessant: er zeigt, daß die γ-Strahlung radioaktiver Elemente nicht direkt Koinzidenzen in merklicher Häufigkeit erzeugen kann, sondern nur indirekt vermöge der von ihr ausgelösten Sekundärelektronen. Wählt man also die Rohrwandungen so stark, daß diese Sekundärelektronen darin absorbiert werden (bei den Hauptversuchen war dies der Fall), so können die auftretenden Koinzidenzen weder von der Umgebungsstrahlung, noch von der Eigenstrahlung der Rohre herrühren. Im Prinzip ist man also ganz unabhängig von diesen beiden Faktoren, welche sonst bei Höhenstrahlungsforschungen eine so unangenehme Rolle spielen. Praktisch wird man allerdings doch darauf zu achten haben, daß die Rohrwandungen möglichst inaktiv sind, und ebenso wird man auch die Panzerung als Schutz gegen die Umgebungsstrahlung beibehalten, um die Ausschlagszahlen und damit die Korrektion für die zufälligen Koinzidenzen möglichst herabzudrücken.

IV. Diskussion.

9. Natur der die Koinzidenzen erzeugenden Strahlen. Aus der Größe des Koinzidenzenbruches (Ziffer 7) kann man im Prinzip die Wahrscheinlichkeit berechnen, mit welcher ein Einzelstrahl eines der beiden Zählrohre zum Ansprechen bringt; der Bruch ist proportional dieser Wahrscheinlichkeit. Hieraus kann man dann weiter auf die Natur der Strahlen schließen, welche die Koinzidenzen hervorbringen. Hierzu muß man jedoch streng genommen die Richtungsverteilung der Strahlen kennen. Da diese nicht genügend genau bekannt war, wurde die Rechnung unter der einfachsten Annahme durchgeführt, daß die Strahlung isotrop ist.

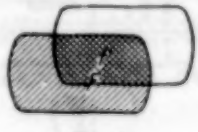


Fig. 4.

Es sei $F(\vartheta, \varphi)$ der Flächeninhalt der Projektion eines Zählrohrvolumens in einer durch die Polarwinkel ϑ, φ bestimmten Richtung, $f(\vartheta, \varphi)$ derjenige Teil dieser Fläche, welchen sie mit der Projektion des anderen Zählrohres gemeinsam hat (Fig. 4). Spricht jedes Zählrohr auf jeden hindurchgehenden Strahl an, so sollte der Koinzidenzenbruch gegeben sein durch

$$r = \frac{\int f \, d\Omega}{\int F \, d\Omega},$$

* Vgl. K. W. F. Kohlrausch, Radioaktivität S. 150, 1928 (Handb. d. Experimentalphys., Bd. XV).

wobei aus Symmetriegründen die Integrale nur über einen Oktanten der Einheitskugel erstreckt zu werden brauchen. Die ziemlich umständliche Ausrechnung dieses Ausdrucks wurde für den bei den Hauptversuchen angewandten Rohrabstand von 10,4 cm (zum Teil graphisch) ausgeführt. Es ergab sich $r = 0{,}075$, während experimentell sogar gefunden wurde $r = 0{,}095$ (Tabelle 4).

Daß die experimentelle Zahl größer ist als die theoretische, ist im Einklang damit, daß die Intensität in der durch die Zählrohranordnung begünstigten Vertikalrichtung am größten ist (Ziffer 7). So deutlich kann dies aber nur dann in der Koinzidenzzahl zum Ausdruck kommen, wenn das Zählrohr mit nahezu 100% Wahrscheinlichkeit auf jeden eintretenden Strahl anspricht*. Dies ist nur für eine Korpuskularstrahlung möglich, nicht aber für eine γ-Strahlung. Der oben beschriebene Radiumversuch (Ziffer 8) zeigt unmittelbar, daß diese Behauptung für radioaktive γ-Strahlen zutrifft. Da es aber bezweifelt werden kann, ob man diesen Schluß ohne weiteres auch auf eine Strahlung von der Härte der Höhenstrahlung ausdehnen darf, sei dieser Punkt noch etwas eingehender diskutiert.

Wenn ein γ-Strahl eine Koinzidenz erzeugen soll, so kann dies nur folgendermaßen zugehen: der γ-Strahl löst durch zwei konsekutive Comptonprozesse zwei Sekundärelektronen aus, von denen je eines in eines der Zählrohre eintritt. Um die Häufigkeit der auf diesem Wege zustande kommenden Koinzidenzen abzuschätzen, betrachten wir folgenden schematischen Fall (Fig. 5): Der γ-Strahl durchsetze die Panzerdecke, aus welcher ein Elektron in Richtung auf den oberen Zähler ausgelöst wird, hierauf die Absorptionsschicht, wo ein zweites Sekundärelektron in Richtung auf den unteren Zähler entsteht. Es ist ja bekannt, daß die Sekundärstrahlung so kurzwelliger γ-Strahlen überwiegend nach vorn gerichtet ist. Es sei nun μ der Streukoeffizient der γ-Strahlen und α der Absorptionskoeffizient der sekundären β-Strahlen in der Panzerdecke. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein γ-Strahl, welcher senkrecht auf die Zählrohre gerichtet ist, in der Tiefe x in der Panzerdecke auf der Weglänge dx ein Sekundärelektron erzeugt, ist $e^{-\mu x} \cdot \mu\, dx$. Die Wahrscheinlichkeit, daß dieses

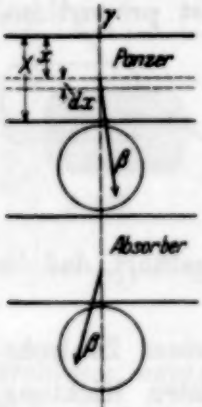


Fig. 5.

* Hierin sind wir in Übereinstimmung mit Koinzidenzversuchen, welche Geiger und Müller eigens zur Untersuchung dieser Frage angestellt haben; Forsch. und Fortschr. (im Erscheinen).

Elektron auch außerdem aus der Panzerdecke austritt, ist $e^{-\alpha(X-x)}$-mal so groß, wenn X die Dicke der Panzerdecke bedeutet. Also ist die Gesamtwahrscheinlichkeit, daß ein γ-Strahl ein Elektron in den oberen Zähler schickt*:

$$w_1 = \int_0^X \mu \cdot e^{-\mu x - \alpha(X-x)} \cdot dx = \frac{\mu}{\alpha - \mu}(e^{-\mu X} - e^{-\alpha X}).$$

Entsprechendes gilt für die Absorberschicht, bei der die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des zweiten Elektrons w_2 sei. Die Wahrscheinlichkeit für das Zustandekommen einer Koinzidenz ist das Produkt $w_1 w_2$, mithin der Koinzidenzenbruch, bezogen auf den unteren Zähler $w_1 w_2/w_2 = w_1$. Es müßte also w_1 nahe $= 1$ sein, wenn man die beobachteten Koinzidenzen auf die angegebene Weise durch γ-Strahlen erklären wollte. Im Falle der RaC γ-Strahlung ist $\alpha \gg \mu$; als obere Grenze für w_1 ergibt sich demnach μ/α, das ist höchstens von der Größenordnung $^1/_{100}$. Tatsächlich blieben bei dem Radiumversuch (Ziffer 8) trotz der besonders günstigen geometrischen Bedingungen (Parallelstrahlenbündel!) keine „Ra-Koinzidenzen" mehr beobachtbar, wenn die durch die Sekundärelektronen erzeugten Koinzidenzen durch entsprechend dicke Absorberschichten zwischen den Zählrohren unterdrückt wurden.

Auf eine γ-Strahlung von der Härte der Höhenstrahlung kann diese Abschätzung nur mit einiger Vorsicht übertragen werden, da man sehr wenig über das Durchdringungsvermögen extrem schneller Elektronen weiß. Indessen ist in unserem Falle noch eine andere Schätzung möglich. Für $\alpha = 0$, das ist also ohne Absorption der Sekundärelektronen in der Panzerdecke, erhält man als obere Grenze:

$$w_1 = 1 - e^{-\mu X},$$

das ist einfach die Wahrscheinlichkeit, daß ein γ-Strahl in der Panzerdecke einen Streuprozeß erleidet. Nimmt man nun für die gefilterte Höhenstrahlung $\frac{\mu}{\varrho} = 10^{-3}$ und als Panzerdicke $X = 100\,\mathrm{g/cm^2}$ an, so wird diesmal $w_1 < 0{,}1$. Von dieser oberen Grenze muß man aber in unserem Falle sicher weit entfernt sein, da Absorption und Richtungsabweichung der Sekundärelektronen nicht berücksichtigt sind.

Bei den Versuchen im Dachgeschoß war überdies die Panzerdecke entfernt, so daß überhaupt keine Möglichkeit für die Entstehung von

* Vgl. die Anwendung dieser Formel zur γ-Strahlenzählung bei A. F. Kovarik, Phys. Rev. **23**, 559, 1924.

Koinzidenzen durch γ-Strahlen in der soeben betrachteten Weise bestanden hätte. Die Möglichkeit, daß ein γ-Strahl unmittelbar über der Apparatur in der Luft oder in den Wandungen der Zählrohre selbst Sekundärelektronen erzeugt, scheidet ebenfalls aus, denn es beträgt z. B. die Wahrscheinlichkeit für eine Luftschicht von 100 cm Dicke nur etwa $4 \cdot 10^{-4}$, für 1 mm Zink der Rohrwandung $2 \cdot 10^{-3}$. Ebenso braucht wohl nun nicht mehr die Möglichkeit erörtert zu werden, daß eines oder beide der die Koinzidenzen erzeugenden Sekundärelektronen in den seitlichen Panzerwänden entstehen, denn hierfür sind offenbar die Bedingungen noch ungünstiger als für die Panzerdecke. Überdies zeigt die genauere Betrachtung der Ergebnisse (Ziffer 10), daß die Panzerdecke keinen anderen Einfluß auf die Koinzidenzen ausübte, als ihrem Absorptionsvermögen für die Höhenstrahlung entspricht.

Man kann vielleicht diese ganze Überlegung in ein einziges Argument zusammenfassen: Der mittlere freie Weg eines γ-Strahles zwischen zwei Elektronenauslösungsprozessen wäre $1/\mu \simeq 1000$ cm Wasser $= 90$ cm Blei $= 52$ cm Gold für die gefilterte Höhenstrahlung. Daraus ersieht man sogleich, daß ein ganz exzeptioneller Fall vorliegen muß, wenn zwei von demselben γ-Strahl ausgelöste Elektronen das nötige Durchdringungsvermögen und die geeignete Richtung aufweisen sollten, um gerade die beiden Zählrohre zu treffen.

Der Vollständigkeit halber muß noch einer theoretischen Möglichkeit gedacht werden, daß nämlich bei sehr kurzwelligen γ-Strahlen ganz neue Erscheinungen auftreten könnten, welche einem solchen γ-Strahl die Eigenschaften eines Korpuskularstrahls verleihen, so daß unsere Ergebnisse dann auch mit γ-Strahlen zu erklären wären. Hierzu wäre es nötig, daß die freie Weglänge zwischen zwei Streuprozessen auf einen winzigen Bruchteil nicht nur des quantentheoretischen, sondern sogar des klassischen Betrages ($1/\mu = 5\,\mathrm{g/cm^2}$) herabsinken müßte, und daß bei jedem Streuprozeß nur ein außerordentlich kleiner Energiebetrag auf das streuende Elektron übertragen wird. Dies wäre eine Annahme ad hoc, welche sich vorerst weder vom experimentellen noch vom theoretischen Standpunkt rechtfertigen ließe.

Wir schließen somit, daß jede Koinzidenz den Durchgang eines und desselben Korpuskularstrahls durch beide Zählrohre bedeuten muß, und daß wir mit der Abnahme der Koinzidenzen die Absorbierbarkeit dieser Korpuskularstrahlen gemessen haben.

10. Die Absorbierbarkeit der Korpuskularstrahlen. Diese soll jetzt verglichen werden mit derjenigen der Höhenstrahlung selbst.

Hierzu diene die Fig. 6, in welcher unsere Beobachtungsergebnisse nach Tabelle 2 und 3 zusammengefaßt sind, soweit sie sich auf die Häufigkeit der Koinzidenzen (○) und der Ausschläge im unteren Zählrohr (×) beziehen; die letzteren sind nach Ziffer 6 für Rest- und Umgebungsstrahlung korrigiert; Abszisse ist die absorbierende Schichtdicke, ausgedrückt in Gramm Blei/cm² entsprechend der Elektronendichte des jeweiligen Absorbers (Au, Pb, Fe, Beton). Die Abszissen 0 und 80 gelten für die Beobachtungen im Dachgeschoß, ohne und mit Goldblock, die Abszissen 350 und 430 entsprechend für das Erdgeschoß. Das Hauptinteresse gilt den Beobachtungen im Dachgeschoß. Man sieht, daß das Einbringen des Goldblocks auch die Ausschläge herabdrückt, jedoch prozentual rund $^1/_3$ weniger als die Koinzidenzen. Nun ist aber zu bedenken, daß der Goldblock das

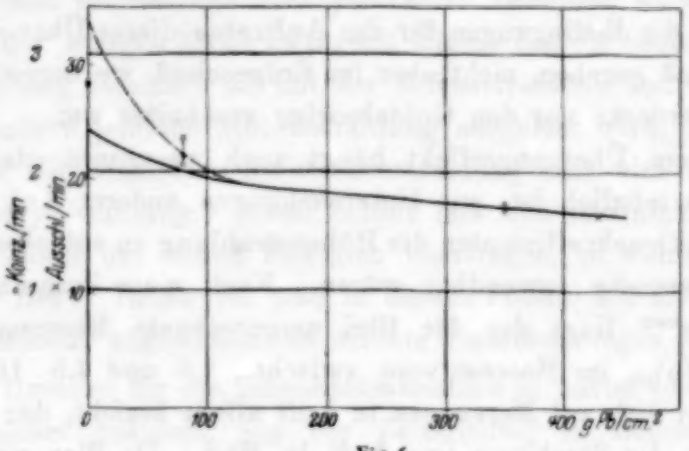


Fig. 6.

untere Zählrohr nur sehr unvollkommen abdeckte; der schräg und seitlich durch den Panzer eindringende Anteil der Höhenstrahlung wurde von dem Absorber nicht erfaßt. Nach den geometrischen Bedingungen (Fig. 1) und unter Berücksichtigung der Anisotropie der Höhenstrahlung würde man schätzen, daß dieser Anteil rund $^1/_3$ der ganzen auf das Zählrohr wirkenden Strahlung ausmacht. Bezieht man also die Abnahme der Ausschläge (ebenso wie diejenige der Koinzidenzen) allein auf die wirklich den Goldblock durchdringende Strahlung, so muß man den zweiten ×-Punkt der Ausschläge entsprechend herabrücken, und er fällt dann zum mindesten nahe mit dem zugehörigen ○-Punkt der Koinzidenzen zusammen, d. h. die Korpuskularstrahlen werden ebenso stark absorbiert wie die Höhenstrahlung selbst unter denselben Bedingungen. Die Beobachtungen im Erdgeschoß lassen sich im einzelnen nicht in dieser Weise diskutieren, weil die Unterschiede mit und ohne Goldblock zu

klein und daher zu unsicher sind, immerhin sind auch diese Beobachtungen im Einklang mit unserer Schlußfolgerung.

Merkwürdig mag auf den ersten Blick erscheinen, daß eine Filterung durch nur 30 cm Pb-Äquivalent genügte, um die anfänglich beträchtliche Absorbierbarkeit der Höhenstrahlung auf einen Bruchteil herabzudrücken. Dies ist aber durchaus in Übereinstimmung mit anderweitigen Befunden und dürfte begründet sein in den eigentümlichen Verhältnissen, welche nach den Beobachtungen von Hoffmann und Mitarbeitern* sowie Myssowsky und Tuwim** beim Übergang der Höhenstrahlung zwischen zwei verschiedenen Absorbern auftreten. Läßt man nämlich die Strahlung aus Luft in ein höheratomiges Mittel eintreten, so erscheint ihre Absorbierbarkeit zuerst anomal hoch und nimmt erst von einer gewissen Eindringungstiefe ab wieder ihren normalen Wert an. Bei unseren Versuchen waren die Bedingungen für das Auftreten dieses Übergangseffekts im Dachgeschoß gegeben, nicht aber im Erdgeschoß, wo bereits die hochatomige Panzerdecke vor den Goldabsorber geschaltet war.

Mit diesem Übergangseffekt hängt auch zusammen, daß es nicht ohne weiteres möglich ist, aus Untersuchungen anderer Autoren Werte für den Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung zu entnehmen, welche auf unsere Versuche anwendbar wären. Nach einer Zusammenstellung von Steinke*** liegt der für Blei umgerechnete Massenabsorptionskoeffizient $(\mu/\varrho)_{Pb}$ im Meeresniveau zwischen 1,6 und $4{,}6 \cdot 10^{-3}$, wobei der erste Wert sich auf Messungen in Luft allein bezieht, der zweite auf den Übergang der Strahlung von Luft in Blei. Da Blei und Gold in bezug auf Massenabsorption praktisch identisch sind, kommt für uns am ehesten der obere Grenzwert als Vergleichswert in Frage. In der Tat ist unser Wert für den Massenabsorptionskoeffizienten der Korpuskularstrahlung ($3{,}5 \cdot 10^{-3}$ nach Ziffer 5) nicht weit davon entfernt, jedenfalls nicht größer.

In die Fig. 6 ist auch die der Arbeit von Steinke entnommene Absorptionskurve der Höhenstrahlung eingetragen, und zwar diejenige in Blei allein (ausgezogen) und die für den Übergang von Luft nach Blei (gestrichelt). Die Übereinstimmung ist wohl zufriedenstellend, wenn man berücksichtigt, daß unsere geometrischen Verhältnisse immerhin nicht ganz identisch mit denjenigen von Hoffmann und Steinke waren.

---

* G. Hoffmann und F. Lindholm, Gerlands Beitr. **20**, 12, 1928; E. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 647, 1928.

** L. Myssowsky und L. Tuwim, ZS. f. Phys. **50**, 273, 1928.

*** E. Steinke, a. a. O., Fig. 17.

Während die Messungen von Hoffmann und Steinke ebenso wie die unseren mit mehr oder weniger starker Ausblendung der vertikalen Strahlen ausgeführt wurden, wurde bei den sehr ausgedehnten und einheitlichen Messungen von Millikan und Cameron* keine Richtungsausblendung vorgenommen. Sie ergaben daher im allgemeinen eine etwas raschere Intensitätsabnahme, als wir sie finden. Sehr bemerkenswert ist aber die Feststellung dieser Autoren, daß die Absorbierbarkeit etwa im Meeresniveau ziemlich plötzlich auf einen wesentlich kleineren Wert springt. Dieses Verhalten, welches durch inhomogene γ-Strahlen schwer zu erklären ist, ist wieder im Einklang mit der allgemeinen Form unserer Absorptionskurve für die Koinzidenzen.

11. Deutung der Korpuskularstrahlen. Würden wir uns im Energiegebiet der radioaktiven γ-Strahlen befinden, so würde aus dem Ergebnis der vorigen Ziffer zwingend folgen, daß die beobachtete Korpuskularstrahlung identisch ist mit der Höhenstrahlung und nicht erst durch eine besondere γ-artige Höhenstrahlung ausgelöst wird, denn in diesem Gebiet ist die sekundäre Elektronenstrahlung sehr viel weicher als die auslösende γ-Strahlung. Dieser Schluß läßt sich aber nicht ohne weiteres auf das Gebiet der hohen Energien übertragen, in welchem die Höhenstrahlung liegt. Leider ist man in diesem Punkte auf ziemlich entlegene Extrapolationen angewiesen, da direkte Untersuchungen fehlen.

Als Ursache für die Intensitätsabnahme so harter γ-Strahlen kommt, soweit bisher bekannt, nur die Zerstreuung in Betracht. Nach der jüngsten quantentheoretischen Formel** für den Streukoeffizienten σ gilt in erster Näherung für sehr kleine Wellenlängen λ:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{3}{16\alpha}(1 + 2\log 2\alpha); \quad \alpha = \frac{h}{mc\lambda} \gg 1, \tag{1}$$

wo

$$\sigma_0 = 0{,}4\,\varrho\, Z/A$$

der klassische Wert des Streukoeffizienten ist (Z = Ordnungszahl, A = Atomgewicht, ϱ = Dichte). Andererseits gilt für die Reichweite R von β-Strahlen der Geschwindigkeit βc die von Bohr entwickelte Formel

$$R\varrho = 0{,}57\,[(1-\beta^2)^{-1/2} + (1-\beta^2)^{1/2} - 2].$$

Diese Gleichung ist von Varder und Schonland in einem sehr weiten Bereich bis zu den schnellsten β-Strahlen bestätigt worden; der obige

* R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. **31**, 921, 1928.
** O. Klein und Y. Nishina, ZS. f. Phys. **52**, 853, 1929.

Zahlenfaktor, welcher unabhängig vom Material ist, ist direkt diesen Messungen entnommen worden*. Für große Energien wird

$$R\varrho = \frac{0{,}57}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{2}$$

Eine obere Grenze für die Reichweite der Sekundärelektronen erhält man, wenn man ihre Energie $= hc/\lambda$ ansetzt, also wenn diese Energie sehr groß ist:

$$\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{1}{mc^2}\frac{hc}{\lambda} = \alpha. \tag{3}$$

Aus (1), (2) und (3) folgt

$$R\sigma = 0{,}043\,(1 + 2\log 2\alpha)\,\frac{Z}{A}.$$

Da α unter dem log steht, ist die genaue Wellenlänge nicht von Bedeutung. Für eine Wellenlänge von 0,2 X-E., wie sie sich etwa aus dem Absorptionskoeffizienten der ungefilterten Höhenstrahlung berechnet, wird mit Gold oder Blei als Absorber $R\sigma = 0{,}19$, d. h. in einer Schicht, welche noch $e^{-0{,}19} = 83\,\%$ der Primärstrahlung durchläßt, müßten die Sekundärelektronen bereits vollständig absorbiert werden. Hierbei ist noch nicht berücksichtigt, daß in unserem Falle die Sekundärelektronen schon einen mehr oder weniger erheblichen Teil ihrer Reichweite eingebüßt haben, wenn sie auf den Absorber treffen. Wählt man statt der Formel von Klein und Nishina eine der älteren Streuformeln, so wird bei gleichem Absorptionskoeffizienten der Primärstrahlung das Produkt $R\sigma$ noch kleiner. Es würde also hiernach nicht möglich sein, unsere Korpuskularstrahlung als Sekundärstrahlung einer etwa gleich harten γ-Strahlung aufzufassen**.

Immerhin sieht man aus der obigen Rechnung, daß sich beim Übergang zu so großen Energien das Durchdringungsvermögen der Sekundärelektronen doch beträchtlich demjenigen der primären γ-Strahlen annähern kann. Bei der Unsicherheit der ausgeführten Extrapolationen möchten wir

---

* Vgl. Handb. d. Phys. XXIV, S. 31, 1927.

** Anmerkung bei der Korrektur. Hieran ändert sich auch nichts Wesentliches, wenn man die Inhomogenität der Höhenstrahlung berücksichtigt, denn wir haben den Absorptionsvergleich zwischen Höhen- und Korpuskularstrahlung bei derselben Filterung ausgeführt. An sich könnten zwar die Sekundärelektronen des harten Anteils der Höhenstrahlung leicht ebenso durchdringend sein wie der weiche Anteil der Höhenstrahlung selbst (dies ist uns von verschiedenen Seiten entgegengehalten worden), doch müßte die weiche Höhenstrahlung ihrerseits wieder eine noch weichere Sekundärstrahlung geben, von der in unseren Versuchen nichts zu bemerken ist.

es daher noch nicht in aller Strenge als erwiesen ansehen, daß überhaupt keine γ-Strahlung von der Härte der Höhenstrahlung existiert. Sollte sie vorhanden sein, so müßte sie dieselbe Absorbierbarkeit wie die hier nachgewiesene Korpuskularstrahlung haben. Daher wird man es wohl vorziehen, alle bisher bekannten Äußerungen der Höhenstrahlung zunächst dieser Korpuskularstrahlung zuzuschreiben, und von der Annahme einer auslösenden γ-Strahlung abzusehen, solange sich nicht bestimmte Anhaltspunkte für ihre Existenz gezeigt haben.

Aus direkten Absorptionsmessungen haben Hoffmann und Mitarbeiter auf die Natur der Höhenstrahlung als γ-Strahlung zu schließen versucht. Die Absorptionskurven, welche z. B. Hoffmann und Lindholm* beim Übergang der Höhenstrahlung von Luft in ein anderes Mittel

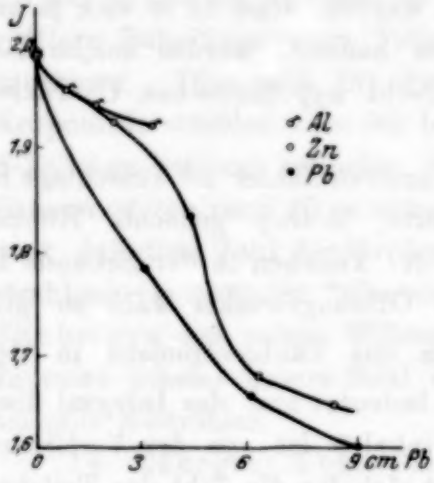


Fig. 7.

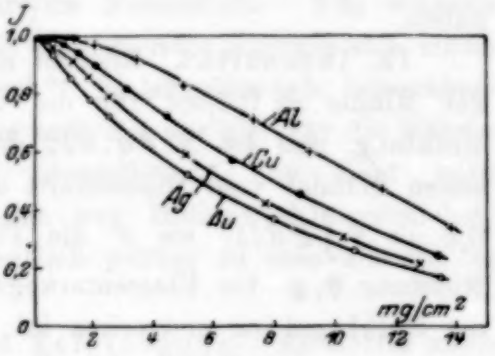


Fig. 8.

erhielten (Fig. 7), wurden von ihnen so gedeutet, daß die γ-Höhenstrahlung durch sukzessive Comptonprozesse einen weicheren Streuzusatz erhält, welcher in leichten Elementen stärker ist als in schweren. Skobelzyn** zieht diese Deutung in Zweifel und will statt der weichen Streustrahlung die Sekundärelektronen der γ-Höhenstrahlung für die komplizierte Form der Absorptionskurven verantwortlich machen. Mag vielleicht auch eine dieser Deutungen vertretbar sein, so sind doch beide nicht zwingend. Dies zeigt die Fig. 8, welche Absorptionskurven von Betastrahlen in verschiedenen Metallen darstellt***. Die Übereinstimmung des Kurvencharakters mit dem der Fig. 7, besonders in der Abhängigkeit von der

* G. Hoffmann und F. Lindholm, a. a. O.

** D. Skobelzyn, ZS. f. Phys. **54**, 686, 1929.

*** C. E. Eddy, Proc. Cambr. Phil. Soc. **25**, 50, 1929; vgl. auch schon R. W. Varder, Phil. Mag. **29**, 725, 1915.

Ordnungszahl des Absorbers, ist so unmittelbar, daß man sich versucht fühlt, hierin geradezu einen Beweis für die korpuskulare Natur der Höhenstrahlung zu erblicken.

Das Ergebnis dieser Diskussion kann also dahin zusammengefaßt werden, daß eine Korpuskularstrahlung nachgewiesen worden ist, auf welche alle bisher bekannten Wirkungen der Höhenstrahlung zurückgeführt werden können. Es ist unwahrscheinlich, daß außerdem eine γ-Strahlung von ähnlichem Durchdringungsvermögen existiert, jedenfalls liegt bisher zur Annahme einer solchen kein Anlaß vor.

V. Eigenschaften der Höhenstrahlung.

Die voraussichtlichen Eigenschaften einer so energiereichen Korpuskularstrahlung können nur kurz skizziert werden, denn da es sich ja um entlegene Extrapolationen aus Bekanntem handelt, werden solche Betrachtungen in manchen Punkten noch recht hypothetischen Charakter haben.

12. Intensität. Rechnet man im unteren Zähler 28 Ausschläge in der Minute $= 0{,}5$/sec für die ungefilterte, isotrop gedachte Höhenstrahlung, und ist $N . d\sigma . d\Omega$ die Zahl der Teilchen in der Sekunde in einem Bündel vom Querschnitt $d\sigma$ und Öffnungswinkel $d\Omega$, so gilt $0{,}5 = N \int F d\Omega$, wo F die Projektion des Zählervolumens in der Richtung ϑ, φ des Elementarkegels $d\Omega$ bedeutet und das Integral über die Halbkugel zu erstrecken ist; der Winkel ϑ ist von der Vertikalen aus gerechnet (vgl. Ziffer 9). Dann ergibt sich für die Zahl der Teilchen in der Sekunde auf den Quadratzentimeter der freien Erdoberfläche

$$N \int \cos\vartheta . d\Omega = 0{,}5 \frac{\int \cos\vartheta \, d\Omega}{\int F . d\Omega} = 5 . 10^{-3}.$$

Die tatsächlich vorhandene Anisotropie der Strahlung wirkt in dem Sinne, daß der theoretische Ausdruck vergrößert wird, so daß man mit rund $^1/_{100}$ Teilchen/cm^2 . sec rechnen kann*.

Dieser Wert ist so außerordentlich klein, daß es fast aussichtslos erscheint, die Aufladung eines isolierten Körpers unter dem Einfluß dieser Strahlen nachweisen zu wollen. Jedenfalls ist die Genauigkeit der bisher ausgeführten Aufladeversuche (siehe Ziffer 1) um einige Zehnerpotenzen zu gering hierfür. Schweidler gibt z. B. als obere Grenze für die Intensität einer etwa vorhandenen kosmischen Korpuskularstrahlung, so-

* D. Skobelzyn (s. a. O.) findet nach der Wilsonmethode etwa 0,02/cm^2 sec.

weit sie in 4 cm Eisen absorbiert wird, an: 12 Elementarquanten/cm² sec; Swann kommt bei 20 cm Kupfer auf < 17, Hoffmann bei 20 cm Blei auf $< 0{,}12$ Elementarquanten/cm² sec. Nimmt man an, daß die Strahlung aus Elektronen besteht, so beträgt der Strom nur etwa 10^{-5} des positiven Vertikalstromes der Atmosphäre, für welchen etwa $5 \cdot 10^{-7}$ elst. Einh. $\simeq$ 1000 Elementarquanten/cm³ sec anzusetzen sind*. Für die Aufrechterhaltung der negativen Erdladung können also diese Korpuskularstrahlen nicht in Betracht kommen.

13. Ionisationsvermögen. Nimmt man die Ionisierungsstärke der ungefilterten Höhenstrahlung in Seehöhe zu 1,5 J (Ionen/cm² sec bei Normaldruck) an, so ergeben sich für das Volumen eines Zählrohres 300 J. Die Zahl der Teilchen, welche das Zählrohr anzeigte, betrug 0,5/sec, so daß ein Teilchen im Mittel 600 Ionenpaare erzeugen muß. Als mittlere Bahnlänge eines Teilchens im Zählrohr kann man etwa 7 cm annehmen. Dies gibt für das differentiale Ionisierungsvermögen des Korpuskularstrahles $i = 90$ Ionenpaare/cm Normalluft. Für schnelle β-Teilchen hat man gefunden, daß i mit zunehmender Energie sich einem Grenzwert von rund 40 zu nähern scheint**. Es ist schon sehr bemerkenswert, daß diese Zahl der Größenordnung nach mit der hier für die Höhenstrahlung geschätzten übereinstimmt; denselben Schluß zieht auch Skobelzyn aus seinen Wilsonaufnahmen von Höhenstrahlungsteilchen. Indessen scheint unsere Zahl doch deutlich größer zu sein als die für schnelle β-Strahlen.

14. Energie, Absorption und Zerstreuung. Es dürfte kaum möglich sein, bei Korpuskularstrahlen von so ungeheurem Durchdringungsvermögen aus dem formalen Absorptionskoeffizienten direkt auf die Energie zu schließen. Bei Kernstrahlen (Protonen- oder α-Strahlen), welche sich praktisch vollkommen geradlinig durch die Materie bewegen, ist dies schon in dem bisher bekannten Energiebereich ausgeschlossen; man muß hier mit Reichweiten statt mit Absorptionskoeffizienten rechnen. Auch für sehr energiereiche Elektronen muß praktisch dasselbe gelten, wie folgende Überlegung zeigt: Die Bohrsche Bremsformel für Elektronen lautet mit dem Zahlenfaktor von Varder-Schonland [siehe Ziffer 11, Gleichung (2)] für große Energien

$$R\varrho = \frac{0{,}57}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

* Siehe z. B. Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys. V, S. 646, 1928 (Artikel Benndorf-Hess).

** Vgl. Handb. d. Phys. XXIV, S. 53, 1927.

oder mit $V = \frac{511000}{\sqrt{1-\beta^2}}$ (V = Energie in e-Volt) rund

$$R\varrho = 10^{-6} V. \tag{4}$$

Diese Formel sollte für alle Substanzen gelten. Andererseits wird der Massenzerstreuungskoeffizient λ/ϱ, das ist das mittlere Ablenkungsquadrat beim Durchgang durch eine Materieschicht von 1 g/cm², wiederum für große V

$$\frac{\lambda}{\varrho} = \frac{6{,}4 \cdot 10^{11}}{V^2} \cdot \frac{Z^2}{A},$$

wo Z die Ordnungszahl, A das Atomgewicht des zerstreuenden Mittels ist*. Ein qualitatives Maß für die gesamte Abweichung eines Teilchens von der geradlinigen Bahn bildet nun der Ausdruck

$$R\varrho \cdot \frac{\lambda}{\varrho} = \frac{6{,}4 \cdot 10^{5}}{V} \cdot \frac{Z^2}{A}.$$

Dieser Ausdruck wird für die hier in Frage kommenden V ziemlich klein, so daß die Elektronenbahnen auf ihrem größten Teil geradlinig sind und erst gegen das Ende der Reichweite größere Ablenkungen erfahren. Es tritt also die Zerstreuung, welche bei gewöhnlichen Kathodenstrahlen wesentlich die Intensitätsabnahme bedingt**, hier ganz in den Hintergrund gegenüber der Energieabnahme. Daher wird auch die exponentielle Intensitätsabnahme gegenüber anderen Abnahmefunktionen keine so ausgezeichnete Rolle mehr spielen.

Zu der Formel (4) kann man jetzt auch auf ganz anderem Wege gelangen. Nimmt man an, daß der bisher erreichte Grenzwert für die differentiale Ionisation durch Elektronen ($i = 40$) auch bis zur Grenze $\beta = 1$ gilt, und daß der Energieverlust auf ein Ionenpaar ebenfalls seinen bekannten Wert von rund 30 e-Volt behält, so beträgt der Energieverlust für 1 cm Normalluft $40 \cdot 30 = 1200$ e-Volt, also 10^6 e-Volt für eine Schicht von 1 g/cm². Sieht man von dem letzten kurzen Teil der Bahn ab, wo die Geschwindigkeit wesentlich unter Lichtgeschwindigkeit sinkt und auch „Umwege" auftreten, so ist das Ergebnis identisch mit Gleichung (4). Diese Überlegungen scheinen einander nicht unwesentlich zu stützen.

Nun kann man mit einiger Sicherheit annehmen, daß die Höhenstrahlung außerhalb der engeren Erdatmosphäre ihren Ursprung hat (siehe

---

* Vgl. Handb. d. Phys. XXIV, S. 18, 1927; was hier mit „λ" bezeichnet ist, heißt dort „λ^2/x".

** W. Bothe, ZS. f. Phys. **54**, 161, 1929.

weiter unten). Kommt sie also bis in Meereshöhe herab, so hat sie bei senkrechtem Einfall bereits 10^3 g/cm^2 zu durchdringen. Daher ist an der Grenze der Atmosphäre jedenfalls $R\varrho > 10^3$, mithin $V > 10^9$ e-Volt. In Wirklichkeit ist noch mit erheblich höheren Beträgen zu rechnen. Denn da Regener kürzlich die Höhenstrahlung noch bis zu 230 m Wassertiefe hat verfolgen können, so ergibt das für senkrechten Durchgang schon $R.\varrho = 2{,}4.10^4$; $V = 2{,}4.10^{10}$ e-Volt, vorausgesetzt, daß es sich auch in diesen Tiefen noch um Korpuskularstrahlen handelt*. Für schrägen Strahlengang gelten entsprechend höhere Zahlen. Noch größer werden diese Werte, wenn das Ionisierungsvermögen $i = 40$ übersteigt, wie es nach unseren Versuchen der Fall zu sein scheint und für positive Strahlen (Protonen- oder α-Strahlen) zu erwarten ist.

15. Art und Herkunft der Strahlenteilchen. Über die Art der Teilchen, welche die Höhenstrahlung bilden, können bisher nur Vermutungen ausgesprochen werden, denn die experimentelle Entscheidung hierüber ist nicht leicht. Es ist zu bedenken, daß bei so großen Energien, wie sie hier in Frage kommen, Elektronen und Protonen in ihrem Verhalten sich mehr und mehr annähern (vom Vorzeichen der Ladung abgesehen). Bei 10^9 e-Volt beispielsweise ist für ein Proton bereits $\beta = 0{,}875$, für ein Elektron $\beta = 1 - 1{,}3.10^{-7}$; die Masse des Protons ist nur rund das Doppelte seiner Ruhemasse, während die Elektronenmasse immerhin schon etwas größer als die Ruhemasse eines Protons ist; das Produkt Hr (magnetische Feldstärke $\times$ Krümmungsradius) wird für Protonen $5{,}5.10^6$, für Elektronen $3{,}3.10^6$, also wiederum nicht viel kleiner. Auch das Ionisierungsvermögen eines so schnellen Protons wird sich nicht sehr viel von demjenigen eines schnellen Elektrons unterscheiden.

Zunächst wird man wohl an Elektronen als Strahlenteilchen denken. Dem widerspricht nicht direkt, daß das differentiale Ionisierungsvermögen i etwas größer als das für schnelle β-Strahlen ist, denn bei starker Annäherung an die Lichtgeschwindigkeit könnte i für Elektronen wieder ansteigen, z. B. infolge Erregung einer durchdringenden und stark ionisierenden Sekundärstrahlung. Die schönen Wilsonversuche, welche kürzlich Skobelzyn mitgeteilt hat, scheinen in der Tat das Auftreten schneller Sekundärstrahlen wahrscheinlich zu machen**. Als Sekundär-

* E. Regener, Die Naturwissensch. **17**, 183, 1929; möglicherweise steckt auch in dieser harten Endstrahlung eine durch die Höhenstrahlung erzeugte γ-Bremsstrahlung?

** D. Skobelzyn, a. a. O. Anmerkung bei der Korrektur. In einer soeben erschienenen Notiz von P. Auger und D. Skobelzyn (C. R. **189**, 55, 1929)

strahlen können außer Elektronen z. B. auch Atomtrümmer in Betracht kommen.

Was die Ablenkbarkeit im magnetischen Felde betrifft, so käme außer Laboratoriumsversuchen hierüber der Einfluß des erdmagnetischen Feldes in Frage. Aus der Theorie der Polarlichter von Birkeland, Störmer, Lenard u. a.* ist bekannt, daß selbst auf Kathodenstrahlen von der hier in Frage kommenden Energie das erdmagnetische Feld trotz seiner geringen Feldstärke einen wesentlichen Einfluß ausübt, und zwar vermöge seiner ungeheuren Ausdehnung. Kommt nämlich eine solche Strahlung aus dem Kosmos, so hängt ihre Intensität an der Erdoberfläche von der magnetischen Breite ab; unter anderem existiert ein Breitengürtel, in welchem eine besonders große Intensität auftritt. Aus diesem Gesichtspunkt gewinnt das Verhalten der Höhenstrahlung in ihrer Abhängigkeit von den Isochasmen** (Linien gleicher Nordlichthäufigkeit) erhöhtes Interesse. Messungen hierüber sind beabsichtigt. Ergibt sich eine Verteilung der beschriebenen Art, so wäre damit ein weiteres Argument für die korpuskulare Natur der Höhenstrahlung beigebracht und außerdem ein deutlicher Hinweis auf ihren außerterrestrischen Ursprung gegeben. Andeutungen eines solchen Einflusses zeigen vielleicht kürzliche Messungen von Clay***.

Nach der Annahme von C. T. R. Wilson**** würde der Ursprung der Höhenstrahlung in der Troposphäre bei heftigen Gewittern zu suchen sein, in denen man ja neuerdings Spannungen von 10^9 Volt annimmt. Indessen sprechen die direkten Beobachtungen von Millikan und Cameron† in Gewitterstürmen dagegen. Auch die bemerkenswerte Regelmäßigkeit des räumlichen und zeitlichen Verhaltens der Strahlung

---

wird diese Deutung der von Skobelzyn beobachteten Doppelbahnen zurückgenommen, wie uns scheint, zu unrecht. Daß nämlich die beiden Bahnen nur einen kleinen Winkel miteinander bilden, ist kein Einwand, sondern in vollkommener Übereinstimmung mit einer von dem einen von uns angegebenen Formel für den Winkel bei β-Strahlverzweigungen (W. Bothe, ZS. f. Phys. **12**, 120, 1922). Dagegen erscheint uns die neue von Auger und Skobelzyn gegebene Deutung der Doppelbahnen wenig einleuchtend, aus ähnlichen Überlegungen heraus, wie sie hier in Ziffer 9 (Absatz 4 ff.) angestellt wurden.

* Vgl. Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys. V, S. 493, 1928 (Artikel Angenheister).

** W. Kolhörster, Die Naturwissensch. **7**, 412, 1919; vgl. auch R. Swinne, ebenda **7**, 529, 1919.

*** J. Clay, Amst. Proc. **31**, 1091, 1928.

**** C. T. R. Wilson, Proc. Cambr. Phil. Soc. **22**, 534, 1926.

† R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. **31**, 163, 1928.

sowie die Art des beobachteten „Barometereffekts“ lassen sich nicht recht mit dieser Auffassung vereinbaren. Indessen wird man den meteorologischen Faktoren doch wieder mehr Aufmerksamkeit zuwenden müssen. Denn es wäre immerhin möglich, daß größere Potentialdifferenzen, vielleicht sogar in den äußersten Atmosphärenschichten (Vegard), Bremsung, Beschleunigung oder Zerstreuung der Strahlenteilchen bewirken. Solche Vorgänge sollten sich besonders an der weichen Strahlung und in größeren Höhen bemerkbar machen.

Gegen einen solaren Ursprung spricht nach wie vor das Fehlen einer sonnenzeitlichen Periode und die Unabhängigkeit von Verfinsterungen, wenngleich wegen der erdmagnetischen Ablenkung solche Abhängigkeiten nicht so ausgeprägt zu sein brauchten wie bei einer γ-Strahlung.

Wenn nun auch die Frage nach der Entstehung der Höhenstrahlung durch unsere Ergebnisse noch keine Beantwortung finden kann, so bedarf doch der ganze Komplex einer von Grund auf neuen Erörterung. Solange man nämlich an dem γ-Charakter der Höhenstrahlung festhielt, mußte man fast zwangsläufig an Entstehungsprozesse von atomaren Ausmaßen denken. Eine Korpuskularstrahlung könnte dagegen ihre Energie in sehr schwachen, dafür aber ungeheuer ausgedehnten Kraftfeldern erlangen, rechnet doch beispielsweise die Entfernung der „nichtgalaktischen Nebel“ nach heutigen Vorstellungen nach Millionen von Lichtjahren.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben wir für die Bereitstellung von Mitteln besonders zu danken.

Charlottenburg, Mai 1929.

Die Wellenfunktion und Geschwindigkeitsverteilung des entarteten Gases.

Von **W. Lenz** in Hamburg.

(Eingegangen am 5. Juni 1929.)

Unter der Annahme von — bis auf eines — festgehaltenen Molekülen gelingt es, die Eigenfunktionen und das Spektrum der Eigenwerte eines verdünnten, aus ausgedehnten Molekülen bestehenden Gases auf verhältnismäßig elementarem Wege zu berechnen. Hieraus folgt eine Abweichung der Geschwindigkeitsverteilung von der Maxwellschen selbst bei so „hohen" Temperaturen, daß sie möglicherweise dem Experiment zugänglich ist.

§ 1. Problemstellung. Nachdem Fermi die Entartung des aus punktförmigen Individuen ohne Wechselwirkungskräfte bestehenden Gases* behandelt hat, entsteht die Aufgabe, auch den Einfluß der Wechselwirkung, insbesondere den der Ausdehnung der Moleküle, zu berücksichtigen. Eine erste, rohe Abschätzung des Einflusses der endlichen Molekülgröße ist Heitler** durch Idealisierung des Gases zu einem kubischen Gitter aus — bis auf eines — ortsfesten Molekülen gelungen; er konnte daraus die Energie der untersten Eigenschwingung größenordnungsmäßig ermitteln.

Im Hinblick auf eine experimentelle Prüfungsmöglichkeit ist es von Interesse, die gesamte Geschwindigkeitsverteilung des entarteten Gases zu kennen. Hierzu aber genügt Heitlers Methode der Abschätzung nicht, sondern es ist erforderlich, die ψ-Funktion des wirklichen Gases näherungsweise zu berechnen. Es ist überraschend, daß dies auf verhältnismäßig einfache Weise möglich ist, und gibt Hinweise zur Behandlung weitergehender Fragestellungen. Dabei sollen, wie bei Heitler, alle Moleküle bis auf eines als ortsfest betrachtet werden, jedoch in unregelmäßiger, räumlicher Anordnung***. Nach dem Gesagten ist die dreidimensionale Wellengleichung

$$\Delta\psi + k^2\psi = 0; \quad k^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E, \tag{1}$$

---

* ZS. f. Phys. **36**, 902, 1926.

** Ebenda **44**, 161, 1927.

*** Die Frage, welche Modifikationen an der Betrachtungsweise vorzunehmen sind, damit auch der Fall mit umfaßt wird, daß sämtliche Moleküle als beweglich angesehen werden, soll einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

zu integrieren mit der Nebenbedingung, daß $\psi = 0$ an der Begrenzung des ganzen, dem beweglichen Molekül zur Verfügung stehenden Raumes, also an den Wänden des Kastens, in dem das Gas eingeschlossen ist, und an der Wirkungssphäre der ortsfesten, unregelmäßig verteilten Moleküle, die der Einfachheit halber als kugelförmig angenommen werden sollen.

Für verschwindenden Molekülradius kommt man auf den Fermischen Fall zurück, doch ist es wichtig, im Auge zu behalten, daß bei diesem Grenzübergang immer noch feste Punkte — die Molekülorte — verbleiben, an denen ψ verschwindet. Man hat also im Fermischen Grenzfall eigentlich als ψ-Funktionen nicht die Eigenfunktionen des leeren Kastens zu nehmen, sondern solche Funktionen, die mit diesen Eigenfunktionen übereinstimmen bis auf die unmittelbare Nähe der genannten festen Punkte, wo $|\psi|$ sehr (im Grenzfall unendlich) steil zu Null herabsinkt.

Offenbar kann die wirkliche ψ-Funktion aufgefaßt werden als Superposition einer „ungestörten" ψ-Funktion und von Störwellen, die von jedem der ortsfesten Moleküle ausgehen, so wie in der Lichtoptik von jedem Molekül (Resonator) des dispergierenden Mediums eine Störwelle ausgeht, deren Zusammenwirkung eben die Erscheinung der Dispersion verursacht. Infolgedessen tritt wellenmechanisch die Gastheorie in engste Parallele zur Dispersionstheorie und kann sich deren Methoden zum Teil bedienen.

Nach unseren Ergebnissen ist es, wie auch schon aus denjenigen Heitlers, mit den heutigen experimentellen Hilfsmitteln aussichtslos, zu so tiefen Temperaturen herabzukommen, daß das Gas sich schon praktisch so verhält wie am absoluten Nullpunkt. Doch scheint die Möglichkeit einer experimentellen Prüfung nicht ganz ausgeschlossen für den Fall „hoher", wenn auch relativ nahe am absoluten Nullpunkt gelegener Temperaturen, bei denen im wesentlichen die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung herrscht, die jedoch, wie später zu zeigen, im Gebiet der langsamen Geschwindigkeiten eine charakteristische, von der Ausdehnung der Moleküle herrührende Abweichung erfährt (17).

§ 2. Der Verlauf der dreidimensionalen ψ-Funktion. Es liege der Fall vor, daß alle Moleküle ortsfest sind bis auf eines, dessen ψ-Funktion nunmehr näherungsweise berechnet werden soll. Dies gelingt auf einfache Weise nur im Falle des verdünnten Gases, wo also der Durchmesser a der Moleküle klein ist gegen deren mittleren Abstand d; doch ist dieser Fall ja gerade derjenige, der für eine etwaige experimentelle Nachprüfung am ehesten in Frage käme. In unserer Näherung

sollen also durchgängig Größen von der Ordnung a/d gegen 1 vernachlässigt werden.

Zur Ermittlung des Verlaufs von ψ ist es zunächst erforderlich, die Störwellen ψ_1 zu kennen, die von jedem der ortsfesten Moleküle ausgehen. Zu diesem Zweck nehmen wir an, es sei die „erregende" Wellenfunktion ψ_0 bekannt, die am Orte eines Moleküls herrschen würde, falls dieses entfernt gedacht wird. Es ist dann $\psi = \psi_0 + \psi_1$ in der Nähe dieses Moleküls, und es ist die Störwelle ψ_1 so zu bestimmen, daß sie der Wellengleichung (1) genügt und daß an der Oberfläche einer Kugel vom Radius a (= Radius der Wirkungssphäre = Summe der Radien des stoßenden und gestoßenen Moleküls) $\psi = 0$ wird.

Es bedeutet keine wesentliche Einschränkung, wenn wir voraussetzen, daß die Wellenlänge λ der zu betrachtenden Eigenfunktionen groß ist gegen den Moleküldurchmesser a. Denn selbst innerhalb des eingeschränkten Bereichs $\lambda > a$ ergeben sich prozentisch erhebliche Abweichungen vom Fall $a = 0$ nur für $\lambda > d$. Unter dieser Voraussetzung kann ψ_0 auf der Kugel mit Radius a praktisch als konstant angesehen und ψ_1 als kugelsymmetrische Lösung von (1) angesetzt werden. Bedeute r den Abstand von der Mitte der hervorgehobenen ortsfesten Kugel, in deren Nähe der Verlauf von ψ bestimmt werden soll, so folgt:

$$\psi = \psi_0 + \psi_1; \quad \psi_1 = B \cdot \frac{e^{ikr}}{r}. \tag{2a}$$

Da nun wegen $\lambda > a$ in der Nähe der Kugel $r = a$ der Exponent $kr = 2\pi r/\lambda < 1$, so wird die Grenzbedingung $\psi = 0$ durch $B = -a\psi_0$ erfüllt, d. h.

$$\psi = \psi_0\left(1 - \frac{a}{r}\right), \quad r < \lambda. \tag{2}$$

Erst in einer mit λ vergleichbaren Entfernung wäre zu setzen*:

$$\psi = \psi_0\left(1 - \frac{a}{r}e^{ikr}\right). \tag{2'}$$

* Es ist bemerkenswert, daß nach (2a) bzw. (2') im Fall $\lambda > a$ eine radialsymmetrische Zerstreuung an der festen Kugel erfolgt, ganz so wie im Fall $\lambda < a$, wo die klassische Mechanik gilt. Selbst die Intensität der gestreuten Welle ist bis auf den Zahlenfaktor 4 in beiden Fällen die gleiche. Denn aus (2a) folgt für die Dichte der gestreuten Teilchen $a^2\psi_0\bar{\psi}_0/r^2$ im Abstand r von der festen streuenden Kugel, und wenn c die Gruppengeschwindigkeit der ankommenden wie auch der gestreuten Teilchen ist, so folgt für die insgesamt pro Sekunde gestreuten Teilchen $4\pi a^2\psi_0\bar{\psi}_0 \cdot c$, während die Gesamtzahl im (klassischen) Fall $\lambda < a$ gleich der Zahl der auftreffenden $\pi a^2 \cdot \psi_0\bar{\psi}_0 \cdot c$ ist. Im Fall $\lambda \sim a$ wäre ψ_1 in komplizierter Weise winkelabhängig.

Aus (2) entnimmt man, daß sich die durch ein Molekül verursachte Störung von ψ nur auf die unmittelbare Nachbarschaft des betreffenden Moleküls erstreckt und wegen $d \gg a$ also die erregende Wellenfunktion ψ_0 an irgend einer Stelle des Molekülzwischenraums in der Hauptsache durch die Superposition von Störwellen weit entfernter Moleküle bedingt sein wird. Infolgedessen darf man ψ_0, besonders wenn es sich um lange Wellen handelt, einen ausgeglätteten Verlauf zuschreiben, wie der erregenden Feldstärke eines dispergierenden Mediums der Lichtoptik. Doch besteht andererseits ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen dem optischen und dem hier zu betrachtenden Fall. Die von einem Atom gestreute elektromagnetische Feldstärke genügt zwar in großer Entfernung ($r \gg \lambda$) einer zu (2a) analogen Beziehung, weicht aber in der Nähe des Moleküls so stark hiervon ab, daß bei großer Dichte nach Lorentz-Lorenz die „erregende" Feldstärke klein sein kann gegen die „mittlere" Feldstärke. Bildet man dagegen nach (2) die „mittlere" Wellenfunktion $\overline{\psi}$, etwa über ein mit d^3 vergleichbares Volumen, so erkennt man, daß $\overline{\psi}$ stets bis auf Größen der Ordnung a/d mit der „erregenden" Wellenfunktion ψ_0 übereinstimmt. Es ist nun erforderlich, über den Verlauf von ψ_0 bzw. $\overline{\psi}$ Aufschluß zu erhalten.

§ 3. Die gemittelte Wellenfunktion und die Eigenwerte des Gases. Wie in der Optik, soll nunmehr die Differentialgleichung der gemittelten Wellenfunktion aufgestellt werden. Um dieses durch seine Einfachheit sich empfehlende Verfahren anwenden zu können, muß man sich allerdings auf lange Wellen $\lambda \gg d$ beschränken*. Dann kann $\overline{\psi}$ als örtlich langsam veränderlich angenommen werden, und man betrachte daher den Mittelwert

$$\overline{\Delta \psi} = \frac{1}{v} \int \Delta \psi \, dv \tag{3}$$

bzw.

$$\overline{\psi} = \frac{1}{v} \int \psi \, dv \tag{3a}$$

über ein Gebiet v, in dem sich zwar viele Moleküle befinden, $v/d^3 \gg 1$, dessen Lineardimensionen aber trotzdem als klein gegen die Wellenlänge angesehen werden können. Der Mittelwert (3) wird wegen (1) und (3a) einerseits gleich $-k^2 \overline{\psi}$. Andererseits folgt nach dem Gaußschen Satz

$$\frac{1}{v} \int \Delta \psi \, dv = \frac{1}{v} \int \frac{\partial \psi}{\partial n} \, do, \tag{4}$$

* Siehe jedoch § 4.

wobei das Oberflächenintegral über die Begrenzung des Gebiets v und über die Oberflächen der darin eingeschlossenen Kugeln (Radius a) zu erstrecken ist.

Wegen (2) gilt für eine der Kugeln

$$\int \frac{\partial \psi}{\partial n} do = -4\pi a^2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial r}\right)_{r=a} = -4\pi a \psi_0,$$

und damit für die Summe der Oberflächenintegrale über alle eingeschlossenen Kugeln

$$\frac{1}{v} \int_{\text{Kugeln}} \frac{\partial \psi}{\partial n} do = -4\pi \frac{a}{v} \sum \psi_0 = -4\pi \frac{a}{d^3} \bar{\psi} \ldots, \tag{5}$$

wenn man Größen der Ordnung a/d vernachlässigt. Das in (4) noch verbleibende Integral über die äußere Begrenzung des Gebiets v kann bis auf Größen der Ordnung a/d offenbar gleich dem entsprechenden Integral über den Normalgradienten von ψ_0 gesetzt werden. Insbesondere ist zu beachten, daß die Abweichung von dem wirklich auszuführenden Integral sich auf die Nähe der Moleküle beschränkt, also auf diejenigen Stellen, an denen die Oberfläche von v im Abstand $\sim a$ an irgendwelchen der unregelmäßig verteilten Moleküle vorbeiführt, und andererseits, daß die Differenz des wirklichen und des substituierten Integrals an diesen Stellen teils positiv und teils negativ ist, je nachdem das störende Molekül auf der einen oder anderen Seite der Begrenzung von v liegt.

Insgesamt ergibt sich daher aus (3), (4) und (5)

$$\overline{\Delta \psi} = -k^2 \bar{\psi} = -4\pi \frac{a}{d^3} \bar{\psi} + \frac{1}{v} \int \frac{\partial \psi_0}{\partial n} do, \tag{5a}$$

und da wegen langsamer Veränderlichkeit von ψ_0 und der gegen die Wellenlänge kleinen Lineardimensionen von v

$$\int \frac{\partial \psi_0}{\partial n} do = \int \Delta \psi_0 \, dv \sim v \cdot \Delta \psi_0,$$

und andererseits sich $\bar{\psi}$ und ψ_0 ja nur um zu vernachlässigende Größen unterscheiden, so folgt endlich

$$\Delta \{\bar{\psi}\} + \left(k^2 - 4\pi \frac{a}{d^3}\right) \bar{\psi} = 0, \tag{6}$$

worin statt $\bar{\psi}$ ebensogut ψ_0 hätte stehen können. Ebenso wie in der Optik befolgt also die gemittelte Wellenfunktion ein anderes Gesetz als die ursprüngliche (1). Setzt man abkürzungsweise

$$\bar{k}^2 = k^2 - 4\pi \frac{a}{d^3}, \tag{7}$$

so kann, wie in der Optik, $\bar{k}/k$ als der „Brechungsexponent" der ψ-Welle im Gas bezeichnet werden. Es ist bemerkenswert, daß man aus (7) die entsprechende Beziehung der Dispersionstheorie elektromagnetischer Wellen in einem Elektronengas erhält, wenn man für a den sogenannten Elektronenradius $a = e^2/mc^2$ einsetzt und entsprechend einer oben gemachten Bemerkung zur Vermeidung des Lorentz-Lorenzschen Falles die Annahme hinreichend geringer Elektronendichte einführt. Der innere Grund für diese formale Gleichartigkeit ist wohl darin zu sehen, daß ein freies Elektron nach der Thomsonschen Beziehung ungefähr so viel Energie (Lichtquanten) streut, wie auf seinen „Querschnitt" πa^2 auftrifft, ganz so wie eine unserer obigen Kugeln im Gas.

Die Bestimmung der Eigenwerte von k bzw. $\bar{k}$ erfolgt dadurch, daß die Bedingung $\psi = 0$ an den Wänden des Kastens erfüllt wird. In der hier stets befolgten Näherung genügt es, zu verlangen, daß $\overline{\psi}$ statt ψ an den Wänden verschwindet, so daß nach (6) und (7) die Eigenwerte von $\bar{k}$ diejenigen des leeren Kastens sind. Bezeichnet man diese mit k_s, so kommt wegen (7) mit einer passenden Abkürzung:

$$k^2 = k_s^2 + k_0^2; \quad k_0^2 = 4\pi \frac{a}{d^3}. \tag{8}$$

Die Eigenwerte des langwelligen Teiles des Spektrums $\lambda \gg d$ sind also gleich denen des leeren Kastens, vermehrt um den konstanten Betrag k_0^2.

Heitlers Methode der Abschätzung des kleinsten Eigenwertes ergab — in unsere Bezeichnungsweise übersetzt —*

$$k^2 \geqq \frac{8}{\sqrt{3}} \frac{a}{d^3}.$$

Da nach (8) k_0^2 von der Ordnung $10^{10}\,\mathrm{cm}^{-2}$ wird, bei Drucken von ~ 1 mm Hg, während selbst bei kleinem Volumen (Kantenlänge l) der niedrigste Eigenwert $k_s^2 \sim (2\pi/l)^2$ dagegen gänzlich verschwindet, so entspricht Heitlers Wert dem obigen k_0^2. Unser kleinster Eigenwert erweist sich daher als etwa dreimal so groß als die von Heitler gefundene untere Grenze.

§ 4. Zweite Methode der Berechnung der Eigenwerte. Die Behandlung des Hüllenintegrals in (5a) und die Beschränkung auf sehr lange Wellen können in den vorstehenden Betrachtungen als unschön

* l. c. S. 169. In der Endformel (9) muß der Zahlenfaktor 3 heißen statt 1/3; es ist in unsere Bezeichnungsweise so zu übersetzen: $d \to a$, $b \to \frac{d}{2}\sqrt{3}$.

empfunden werden. Obwohl wegen $d > a$ die Einschränkung auf $\lambda > d$ ohne Einfluß auf unser Endergebnis ist, soll deshalb im folgenden noch ein zweiter Weg zur Berechnung der Eigenwerte mitgeteilt werden, der den genannten Einwänden weniger unterliegt. Wie in der Optik, kann man das Ergebnis der Superposition der Streuwellen der einzelnen Moleküle (Kugeln) studieren, und es werde zu diesem Zweck an den folgenden optischen Sachverhalt erinnert: Eine Welle von der Frequenz ν und Wellenlänge $\lambda = c/\nu$ falle in ein dispergierendes Medium ein: dann werden die Resonatoren zur Aussendung von Streuwellen veranlaßt, deren Summe die Eigenschaft hat, die ursprüngliche Welle der Wellenlänge λ aufzuheben und eine fortschreitende Welle der infolge Dispersion, d. h. aber infolge eben dieses Zusammenwirkens der Streuwellen, veränderten Wellenlänge λ_s zu ergeben†. In den Zwischenräumen zwischen den Resonatoren gilt überall die Differentialgleichung des leeren Raumes, wie auch außerhalb des Mediums; für die entstehende ausgeglättete Welle λ_s dagegen gilt die durch den Brechungsexponenten modifizierte Wellengleichung.

Überträgt man diese Ergebnisse auf das Gas, so gilt zwar für ψ die Gleichung (1) im Gebiet außerhalb der Kugeln, doch hat die durch die Streuwellen erzeugte ausgeglättete Sammelwelle ψ_s der zur modifizierten Wellenlänge λ_s gehörigen Gleichung

$$\Delta \psi_s + k_s^2 \psi_s = 0 \tag{9}$$

zu genügen. Wegen (2) kann offenbar ψ_s mit ψ_0 bzw. $\overline{\psi}$ bis auf Größen der Ordnung a/d identifiziert werden, und die zulässigen Werte von k_s sind daher wieder durch die Bedingung $\psi_s = 0$ an den Wänden bestimmt, d. h. k_s^2 ist gleich den Eigenwerten des leeren Kastens, wie früher. Da mit den so zu gewinnenden Eigenfunktionen ψ_s des leeren Kastens zugleich ψ_0 und damit nach (2) auch ψ für $\lambda > a$ bis auf Größen der Ordnung a/d bekannt ist, so können die Eigenwerte durch Quadratur in derselben Näherung gefunden werden. Bekanntlich liefert (1) nach Multiplikation mit ψ^* und Integration über den ganzen Raum wegen $\psi = 0$ an der Berandung (Kugeln und Wände)

$$k^2 = \int (\operatorname{grad} \psi \operatorname{grad} \psi^*)\, dv = \int \{\operatorname{grad} u\}^2\, dv, \tag{10}$$

wo in üblicher Weise der zeitunabhängige Faktor von ψ mit u bezeichnet ist. Da wegen $a/d \ll 1$ der Fall vernachlässigt werden darf, daß zwei der (ortsfesten) Moleküle sehr nahe beieinander stehen, so kann man um

† Vgl. z. B. M. Planck, Theoretische Optik, S. 160f. Leipzig 1927.

jedes Molekül einen Bereich abgrenzen, in dem (2) gilt, und hat also Integrale von der Form

$$\int \left\{\operatorname{grad} u_s + a u_s \frac{\mathfrak{r}_0}{r^2}\right\}^2 d v$$

$$= \int\left[\{\operatorname{grad} u_s\}^2 + \frac{2 a u_s}{r^2}(\mathfrak{r}_0 \operatorname{grad} u_s) + \frac{a^2 u_s^2}{r^4}\right] d v \qquad (11)$$

auszuführen, worin $\mathfrak{r}_0$ den radial vom betrachteten Molekül weggerichteten Einheitsvektor bedeutet.

Zur Summe der Integrale (11) über die einzelnen Teilbereiche, die so gewählt zu denken sind, daß ihre Summe das ganze Kastenvolumen ausmacht, liefert der erste Term von (11) in der gewählten Näherung denselben Betrag wie im Fermischen Fall ($a = 0$), nämlich k_s^2, wo k_s der Eigenwert des leeren Kastens ist; denn in unserer Näherung ($a/d \ll 1$) kann die Normierung von u_s gleich derjenigen der Eigenfunktionen des leeren Kastens gewählt werden.

Obwohl (2) eigentlich nur im Gebiet $kr \ll 1$ gilt, kann das Integral über den letzten Term von (11) ohne merklichen Fehler über das ganze Volumen ausgedehnt werden, statt über den abgegrenzten Bereich, und liefert mit $dv = 4\pi r^2 dr$ von $r = a$ ab integriert: $4\pi a u_s^2$. Nur wenn die Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ von der Größenordnung a würde, wäre die Veränderlichkeit von u_s bei der Integration zu berücksichtigen, doch soll ja dieser Fall hier ausgeschlossen sein, da dann (4) und (2a) nicht mehr gelten würden, und da übrigens nur die Wellen $\lambda \geqq d \gg a$ interessieren. Zum Gesamtintegral (10) liefert also der letzte Term von (11) die Summe $4\pi a \Sigma u_s^2$, genommen über die Werte u_s am Orte der Mittelpunkte der (ortsfesten) Moleküle. Bei anzunehmender großer Zahl N von Molekülen und willkürlicher Verteilung ihrer Orte kann die Summe in ein Integral über das ganze Volumen V verwandelt werden und liefert mit Rücksicht auf die Normierung von u_s:

$$4\pi a \sum u_s^2 = 4\pi \frac{aN}{V} \int u_s^2 d v = 4\pi \frac{a}{d^3}. \qquad (11a)$$

Soweit $\operatorname{grad} u_s$ innerhalb des Elementarbereichs als konstant betrachtet werden kann, liefert der mittlere Term von (11) aus Symmetriegründen keinen Beitrag zu (10). Dies kann indessen nicht für das gesamte interessierende Wellenlängenspektrum des Gases vorausgesetzt werden. Selbst im Fermigas ($a = 0$) kommen beim absoluten Nullpunkt Wellen von der Größenordnung d in Betracht. Immerhin dürfen wir fordern,

daß $\lambda \gg a$, da ja, wie schon mehrfach erwähnt, das langwellige Ende des Spektrums im Hinblick auf die Entartung allein ins Auge gefaßt zu werden braucht.

Es soll unter der Voraussetzung $\lambda \geqq d$ der Maximalwert des Beitrags der Größenordnung nach berechnet werden, den die Summe der mittleren Terme von (11) zu (10) liefert. Zunächst kann umgeformt werden in:

$$\sum \int \frac{a}{r^2} (\mathfrak{r}_0 \operatorname{grad} \{u_s^2\})\, dv \sim a \int \frac{dv}{r^2} \Big(\mathfrak{r}_0 \sum \operatorname{grad} \{u_s^2\}\Big). \qquad (11\,b)$$

Zu summieren ist über die Beträge von grad $\{u_s^2\}$ an den Orten der Molekülmittelpunkte. Da u_s^2 oszilliert und die Molekülorte regellos verteilt sind, hat $\sum \operatorname{grad} \{u_s^2\}$ der Größenordnung nach den Wert $|\operatorname{grad} \{u_s^2\}|_{\max} \cdot \sqrt{N} \sim \{u_s^2\}_{\max} \cdot \sqrt{N}/\lambda$, wo N die Gesamtzahl der Moleküle im Kasten bedeutet.

Wegen der Normierung von u_s hat $\{u_s^2\}_{\max}$ die Größenordnung $1/V = 1/(N \cdot d^3)$, so daß der Beitrag von (11b) zu (10) sicher höchstens von der Ordnung

$$a \cdot \{u_s^2\}_{\max} \cdot \frac{\sqrt{N}}{\lambda} \int_a^{\sim d} \frac{dv}{r^2} \sim \frac{a}{N d^3} \cdot \frac{\sqrt{N}}{\lambda} \cdot d = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \frac{a}{\lambda d^2}$$

ist, falls zunächst alle Teilgebiete gleich groß genommen werden, doch kann die verschiedene Größe und Gestalt der Teilgebiete, die durch die unregelmäßige Verteilung der Moleküle bedingt ist, hieran offenbar nichts ändern. Selbst für gegen d kleine Wellenlängen verschwindet also dieser Betrag gegen (11a).

Nach der vorangegangenen Betrachtung, die die Annahme (9) über ψ_s bzw. $\overline{\psi}$ in sich schließt, wäre also zu folgern, daß die früher für sehr lange Wellen abgeleiteten Eigenwerte $k^2 = k_s^2 + k_0^2$ bis auf Größen der Ordnung a/d allgemein gelten; doch ist zu bemerken, daß für $\lambda \sim d$ das Korrektionsglied k_0^2 gegen k_s^2 nur noch die Ordnung a/d hat, also in unserer Näherung nur der Größenordnung nach richtig ist. Trotzdem braucht die Näherung nicht weitergetrieben zu werden, da die Abweichungen vom Maxwellschen Verteilungsgesetz sich auf das Gebiet $k_s \lessapprox k_0$ beschränken.

Indessen bedarf es durchaus der Nachprüfung, ob die Eigenwerte (8) auch beim wirklichen Gas, wo also alle Moleküle als beweglich anzunehmen sind, noch aufrechterhalten werden können (siehe oben).

§ 5. Die Geschwindigkeitsverteilung des entarteten Gases. Da nach (8) auf einem Energieintervall $\Delta \varepsilon_s \ll \varepsilon_s$ sehr viele Eigen-

schwingungen liegen, so kann die Wahrscheinlichkeit, daß eine dieser Eigenschwingungen besetzt ist, mit einer noch zu bestimmenden Konstante η geschrieben werden:

$$w_s = \frac{1}{e^{\eta + \frac{\varepsilon_s}{kT}} \pm 1}, \tag{12}$$

wobei das positive Vorzeichen für den Fermischen Fall gilt, daß jeweils nur ein Molekül auf der Eigenschwingung sitzt, und das negative Vorzeichen für den Fall von Planck-Debye (den man auf Grund eines Mißverständnisses neuerdings den Bose-Einsteinschen Fall nennt).

Für hohe Temperaturen, d. h. wie zu zeigen für $\eta \gg 1$, verschwindet der Unterschied beider Statistiken, indem dann

$$w_s = e^{-\eta - \frac{\varepsilon_s}{kT}}; \quad \eta \gg 1. \tag{12a}$$

Eine zu (12) als Faktor hinzutretende Gewichtsfunktion kann bei der Form (12a) in η inbegriffen gedacht werden, sie spielt im folgenden keine Rolle, da sie sich im Endergebnis heraushebt. Im langwelligen Ende des Spektrums, wo $\varepsilon_s \ll kT$, wird also w_s unabhängig vom Eigenwert der Schwingung.

Zur Bestimmung von η dient in bekannter Weise die Nebenbedingung, daß die Gesamtzahl der Moleküle gleich N sei.

Zu ihrer Formulierung ist es erforderlich, die Eigenschwingungen zu numerieren. Es geschieht dies zweckmäßig durch Angabe des zugehörigen Eigenwerts k_s [siehe (8)]. In bekannter Weise entfallen dann auf ein Intervall $dk_s = 2\pi d(1/\lambda_s)$

$$dZ_s = 4\pi V \cdot \frac{1}{\lambda_s^2} d\frac{1}{\lambda_s} = \frac{V}{2\pi^2} k_s^2 \, dk_s \tag{13}$$

Schwingungen. Vermöge der nach (1) und (8) geltenden Beziehungen

$$k_s^2 + k_0^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \varepsilon_s; \quad k_0^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \varepsilon_0, \tag{14}$$

wo ε_0 zur Abkürzung eingeführt ist, geht (13) über in

$$dZ_s = \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{2V}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\varepsilon_s - \varepsilon_0} \, d\varepsilon_s; \tag{13a}$$

und für η erhält man die Bestimmung

$$N = \int w_s \, dZ_s = e^{-\eta} \int e^{-\frac{\varepsilon_s}{kT}} dZ_s,$$

was wegen $\varepsilon_0 \ll kT$ ergibt

$$e^{-\eta} = \frac{N}{V} \cdot \left(\frac{h^2}{2\pi m k T}\right)^{3/2} \tag{15}$$

und zugleich den Wert von w_ε im langwelligen Ende des Spektrums bedeutet. Die Temperatur muß voraussetzungsgemäß so hoch sein, daß die rechte Seite von (15) klein gegen 1 wird, d. h.

$$T \gg \frac{1}{2\pi m k} \cdot \frac{h^2}{d^2}. \tag{15a}$$

Mit den Abkürzungen

$$d = \delta \,.\, 10^{-8}\,\text{cm}, \quad m = \mu \,.\, 1{,}6 \,.\, 10^{-24}\,\text{g}, \quad a = \alpha \,.\, 10^{-8}\,\text{cm} \tag{A}$$

kommt

$$T \gg \frac{1}{30} \cdot \frac{1}{\delta^2 \,.\, \mu}. \tag{15b}$$

Da $\mu > 1$ und es sich um verdünnte Gase handeln soll ($a/d \ll 1$), so wird δ nicht unter $^1/_5$ gehen, und daher werden die bisher erreichbaren tiefsten Temperaturen (1^0 abs.) durchaus in den Bereich unserer Näherung fallen.

Übrigens wird mit (15a), (14) und (8) $\varepsilon_0/kT \ll a/d$, womit neuerdings (15) gerechtfertigt ist.

Für die Energieverteilung am langwelligen Ende des Spektrums erhält man aus (12a), (15) und (13a) mit:

$$\varepsilon_s = \frac{m}{2} c^2, \quad \varepsilon_0 = \frac{m}{2} c_0^2 \tag{16}$$

statt der Maxwellschen die folgende abgeänderte Verteilung:

$$dN_c = w_\varepsilon \, dZ_\varepsilon = e^{-\eta} \, dZ_\varepsilon = 4\pi N \cdot \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} \cdot \sqrt{c^2 - c_0^2} \cdot c \, dc, \tag{17}$$

für die Zahl der Moleküle mit Geschwindigkeiten zwischen c und $c + dc$*.

* Will man die entsprechende Zahl für eine Geschwindigkeitskomponente ξ mit Intervall $d\xi$ wissen, so ist zu beachten, daß das Ebenenpaar ξ, $\xi + d\xi$ (falls $c \geq \xi$) im Geschwindigkeitsraum aus der oben betrachteten Kugelschale das Gebiet $2\pi c \, dc \,.\, d\xi$ herausschneidet, in dem also $dN_c \,.\, d\xi/2c$ Moleküle liegen. Es haben daher insgesamt:

$$dN_\xi = \frac{d\xi}{2} \int_\xi^\infty \frac{dN_c}{c} = d\xi \,.\, N \cdot \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \int_{\xi\beta^{1/2}}^\infty \sqrt{1 - \frac{x_0}{x}} \cdot e^{-x} \, dx,$$

$$x = \beta c^2, \qquad x_0 = \beta c_0^2, \qquad \beta = \frac{m}{2kT}$$

Moleküle die Komponente ξ mit Intervall $d\xi$. Für $\xi \gg c_0$ kann x_0/x gegen 1 vernachlässigt werden und man erhält wieder die Maxwellsche Verteilung.

Für die größeren Geschwindigkeiten muß der Faktor $e^{-\varepsilon_s/kT}$ von (12a) berücksichtigt werden. Damit ein Einfluß der Molekülgröße bemerkt werden kann, muß die Geschwindigkeitsmessung also bis zur Größenordnung

$$c_0 = \left(\frac{2\varepsilon_0}{m}\right)^{1/2} = \frac{h}{md}\cdot\left(\frac{a}{\pi d}\right)^{1/2} \sim 230\cdot\frac{a^{1/2}}{\mu\,.\,\delta^{3/2}}\ \mathrm{cm}$$

[siehe (A)] durchgeführt werden.

Die Abweichungen vom Maxwellschen Verteilungsgesetz liegen nach (17) im Gebiet $c \sim c_0$, d. h. nach (14) im Gebiet $k_s \sim k_0$, so daß nach dem obigen die Gültigkeit von (17) bis auf Größen der Ordnung a/d bewiesen ist.

Im Grenzfall $T = 0$ ist $w_s = 1$ für die N ersten Eigenschwingungen und $w_s = 0$ für die übrigen, so daß dann (13a) unmittelbar die Energieverteilung analog zu (17) angibt.

Der radioaktive Rückstoß im Dienste von Diffusionsmessungen.

Von **G. v. Hevesy** und **W. Seith** in Freiburg i. B.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juni 1929.)

Eine Schicht von $ThBCl_2$, welche auf einer $PbCl_2$-Oberfläche liegt, weist nach Erwärmung einen Rückgang der α-Rückstoßausbeute auf. Daraus läßt sich die Diffusionsgeschwindigkeit der ThB^{++} im $PbCl_2$, also die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit der Bleiionen ermitteln. Diese außerordentlich empfindliche Methode, mit deren Hilfe Diffusionskonstanten bis zu 10^{-13} cm² Tag^{-1} gemessen werden können, gestattet, die Diffusionsgeschwindigkeiten in $PbCl_2$ und PbJ_2 bis in die Gegend von 100° zu messen.

Bei der Diffusion in kristallisierten Substanzen sind zwei prinzipiell verschiedene Fälle zu unterscheiden, der Fall der Fremddiffusion und der Fall der Selbstdiffusion. Der Unterschied zwischen diesen zwei Fällen ist auch in anderen Aggregatzuständen vorhanden, macht sich jedoch in der flüssigen und gasförmigen Formart nur wenig bemerkbar. Bei der Fremddiffusion in kristallisierten Substanzen werden einzelne Gitterbausteine durch fremde Teilchen ersetzt, oder aber die fremden Ionen (Atome) drängen sich in die Zwischenräume des Gitters ein. Bei der Selbstdiffusion werden Gitterbausteine durch identische Teilchen ersetzt, es erfolgt ein Durchmischen der Bausteine. Bei der Fremddiffusion betätigen sich häufig beträchtliche Affinitäten zwischen der diffundierenden Substanz und der Grundsubstanz, und der Vorgang, den wir vor uns haben, ist eine Kombination einer chemischen Reaktion, die häufig mit einer bedeutenden Entropieabnahme erfolgt, und einem eigentlichen Diffusionsvorgang. Bei der Selbstdiffusion erfolgt lediglich eine ständige Vermischung der Gitterbausteine ohne Änderung der Entropie. Will man darüber Aufschluß erhalten, wie stark die einzelnen Ionen (Atome) in der kristallisierten Verbindung gebunden sind, so wird man sich in erster Linie der Erscheinung der Selbstdiffusion zuwenden. Bei der Messung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit begnügt man sich zuweilen damit, die Diffusion eines Ions, z. B. eines Kations, in der kristallisierten Verbindung zu untersuchen, deren Kationen mit dem diffundierenden nahe verwandt sind. Man mißt etwa die Diffusion von Cuproionen in Silbersalzen und betrachtet das Cu^+ und Ag^+ vom Standpunkt der Diffusion annäherungs-

weise identisch*. Die Bindungsstärke des Silberions und des Cuproions in verschiedenen Verbindungen ließ sich mit recht guter Annäherung aus solchen Messungen ermitteln**. Dagegen sind wir nicht in der Lage, die Bindungsstärke der Anionen, z. B. des J^- im Silberjodid, mit Hilfe ähnlicher Messungen zu bestimmen und müssen uns damit begnügen, aus Tubandts Überführungsmessungen* und G. C. Schmidts Ionen-Emissionsversuchen darauf zu schließen, daß die Bindungsstärke des Jodions im Silberjodid wesentlich größer ist als die des Silberions. Der Hinweis auf das letzterwähnte Resultat bringt uns eine andere Methode der Bestimmung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit in Erinnerung, nämlich deren Berechnung aus der elektrolytischen Leitfähigkeit der kristallisierten Verbindung*** auf Grund der Überlegungen, wie sie von Nernst für Elektrolytlösungen angestellt worden sind, oder mit der Hilfe der Einsteinschen Diffusionsformel. Aber auch diese Methode liefert uns nur die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit der leichter gebundenen Ionen, im Falle der Silber- und Kuprosalze demnach des Silber- und Kuproions.

Man kommt dem Ideal einer Selbstdiffusion außerordentlich nahe, wenn man ein radioaktives Ion in die betreffende Verbindung eines isotopen inaktiven Ions diffundieren läßt, wenn man die Methode der radioaktiven Indikatoren anwendet, also etwa die Diffusion der ThB-Ionen in Bleichlorid mißt. Nun sind die Ionen der Radioelemente — bis auf die der Thalliumisotope, die wegen ihrer Kurzlebigkeit (Halbwertzeit stets kleiner als 5 Minuten) nicht in Betracht kommen — mehrwertig. Mehrwertige Ionen zeichnen sich aber durch eine besondere, starke Bindung aus****. Es folgt daraus, daß wir die Selbstdiffusion auf dem zuletzt geschilderten Wege nur mit der Hilfe außerordentlich empfindlicher Anordnungen werden messen können. Doch sollen uns die so erhaltenen Werte dann über die Bindungsstärke dieses Ions Daten liefern, das an der elektrolytischen Leitfähigkeit praktisch keinen Anteil hat und dessen Selbstdiffusionsgeschwindigkeit deshalb aus der Leitfähigkeit nicht berechenbar ist.

---

* Literaturangaben bis 1928 siehe bei G. v. Hevesy, ZS. f. Elektrochem. **34**, 463, 1928; vgl. ferner C. Tubandt, H. Reinhold und W. Jost, ZS. f. anorg. Chem. **177**, 254, 1928. G. v. Hevesy und W. Seith, ebenda **180**, 150, 1929.

** Insbesondere bei Berücksichtigung der Teilleitfähigkeiten der an der Diffusion teilnehmenden Verbindungen, sowie der Überführungszahlen im Mischkristall, nach Tubandt, Reinhold und Jost, ZS. f. phys. Chem. **29**, 69, 1927.

*** G. v. Hevesy, Wien. Ber. **128**, 549, 1920 und insbesondere C. Tubandt, H. Reinhold und W. Jost, l. c.

**** Vgl. die Überführungsresultate Tubandts, l. c.; siehe auch E. Friedrich, ZS. f. Elektrochem. **32**, 576, 1926.

Bei der üblichen Meßanordnung verfährt man nach Stefan so, daß man auf eine Schicht der diffundierenden Substanz mehrere, häufig drei gleich dicke Schichten des Diffusionsmediums anbringt. Die Diffusionskonstante ist umgekehrt proportional dem Quadrat der Schichtdicke. Je kleinere Diffusionskonstanten gemessen werden sollen, desto geringer wird man die Schichtdicke wählen. Will man eine Diffusionsgeschwindigkeit (D) von z. B. $10^{-8}\,cm^2\,Tag^{-1}$ messen, so muß bei einer Versuchszeit von einem Tag eine Schichtdicke von etwa $^1/_{100}$ mm gewählt werden. Über eine $^1/_{100}$ mm aktive Bleichloridschicht drei gleich dicke inaktive Schichten zu bringen und nach erfolgter Diffusion zwecks radioaktiver Analyse wieder zu trennen, ist experimentell nicht durchführbar. Dagegen bieten die verschiedenen Methoden der Radioaktivität Möglichkeiten, solche geringe Schichtdicken auf anderem Wege zu erreichen. So haben einer von uns und Obrutschewa* die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit der Bleiatome sowohl in Einkristallen, wie in kristallinem Blei dadurch bestimmt, daß sie an der Bleioberfläche Atome des Bleiisotops sammelten und die Anzahl der Szintillationen zählten, die der unendlich dünne radioaktive Belag, vor und nach der Diffusion im erwärmten Metall, aufweist. Die Abnahme der Zahl der Szintillationen mißt die Geschwindigkeit, mit welcher die radioaktiven Bleiatome durch Diffusion außerhalb der Reichweite der α-Strahlen, also ins Metallinnere gelangt sind. Die für die Diffusionsberechnung maßgebende Schichtdicke ist hier die Reichweite der α-Strahlen im Blei, die etwa $^1/_{30}$ mm beträgt. Mit der Hilfe dieser Methode wurden Diffusionskonstanten bis herunter zu $10^{-8}\,cm^2\,Tag^{-1}$ gemessen. Diese Empfindlichkeit genügte uns jedoch in der vorliegenden Untersuchung nicht und wir wendeten uns deshalb der Erscheinung des radioaktiven Rückstoßes zu, von der eine wesentliche Erhöhung der Empfindlichkeit des Diffusionsnachweises zu erwarten war. Beträgt doch die Reichweite des α-Rückstoßes im Blei nur etwa $3 \cdot 10^{-5}$ mm und so haben wir mit einem Schichtdickequadrat von 10^{-10} qmm zu rechnen, das bei einer Diffusionszeit von 1 Tag noch erlaubt, die außerordentlich geringe Diffusionskonstante von $10^{-13}\,cm^2\,Tag^{-1}$ zu messen. Gemessen wurde die Diffusionsgeschwindigkeit des Bleiisotops Th B (Halbwertzeit 10,6 Stunden) in verschiedenen Bleiverbindungen. Ermittelt wurde die Rückstoßausbeute an Th C'' vor und nach erfolgter Diffusion. Da die α-Strahlen, deren Aussendung die Rückstoßerscheinung zur Folge hat, nicht vom Th B, sondern von dessen Zerfallsprodukt Th C (Halbwertzeit

* G. v. Hevesy und A. Obrutschewa, Nature **115**, 674, 1925.

1 Stunde) herrühren, wurden die radioaktiven Messungen nur nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts zwischen Th B und Th C, also nach etwa 10 Stunden, ausgeführt.

Ausführung der Versuche. Auf die Pastille, in der die Diffusionsgeschwindigkeit gemessen werden sollte, wurde die radioaktive Substanz aus dem Dampf kondensiert. Die Pastillen wurden aus mit besonderer Sorgfalt gereinigtem Bleichlorid bzw. Bleijodid durch Pressen hergestellt. Der verwendete Druck war 1800 kg/cm², der eine Minute lang wirkte.

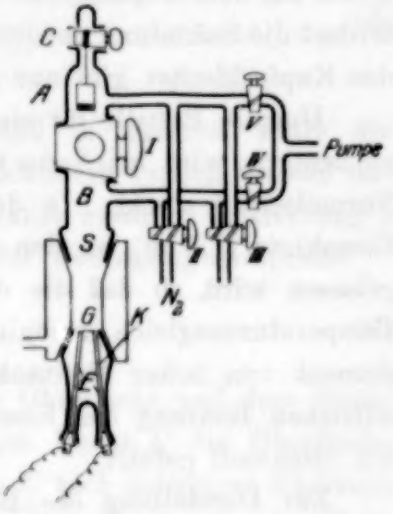


Fig. 1.

Wir haben die Pastille auf die Stirnfläche eines Messingzylinders von 14 mm Durchmesser aufgepreßt und sie mit dem zusammen im Versuchsapparat aufgehängt. Der Apparat (Fig. 1) besteht aus zwei Räumen *A* und *B*, die ein Hahn von 2 cm Bohrung verbindet. Jeder Raum kann für sich evakuiert und mit gereinigtem Stickstoff gefüllt werden. Über dem Raum *A* befindet sich eine Winde *C*, an welche der Messingzylinder mit der Pastille an einer Silberkette befestigt ist. An den Normalschliff *S* ist zunächst ein Phosphorpentoxydgefäß angeschlossen, die ganze Apparatur ist mit Stickstoff gefüllt.

Die Kondensation des $ThBCl_2$ auf der $PbCl_2$-Oberfläche erfolgt folgendermaßen: auf einem Platinblech sammelt man den aktiven Niederschlag von 4 „mg" Radiothor, wonach das Blech der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt wird. Nun bringt man das Blech in den Verdampfungsapparat, der bei *S* angeschlossen wird (siehe Fig. 1), während die Pastille sich im Raum *A* befindet. Der Verdampfungsraum besteht aus einem kühlbaren Messingrohr *K*, in das der Messingzylinder mit der Pastille gerade hineinpaßt. Der untere Schliff dieses Rohres wird mit einem passenden Glasschliff verbunden, der als Stromzuführung zwei Messingstangen *E* enthält, an deren Enden das aktivierte Platinblech horizontal eingespannt wird. Der Raum *B* mit dem Verdampfungsraum wird evakuiert und mit Stickstoff gefüllt, ehe die Pastille aus *A* bis dicht über das Platinblech *G* heruntergelassen wird. Bei 1 mm Stickstoffdruck wird dann das Blech 1 sec lang auf Weißglut (etwa 900°) gebracht und dadurch erreicht, daß der $ThBCl_2$-Dampf auf die Pastillenoberfläche übergeführt wird.

Das Rückstoßprodukt ThC'' sendet β-Strahlen aus, deren Stärke ein leicht verfolgbares Maß der Rückstoßausbeute bildet. Das Sammeln der Rückstoßprodukte geschieht folgendermaßen: Man wartet zunächst, bis radioaktives Gleichgewicht erreicht ist, dann bringt man die Pastille in einem bei S angesetzten Rohr über ein auf — 220 Volt geladenes Kupferblech, während die Pastille selbst geerdet wird und sammelt die Rückstoßatome auf dem Kupferblech. Eine Verminderung des Druckes auf 2 cm befördert die Sammlung der Rückstoßprodukte. Eine Messung der β-Aktivität des Kupferbleches gibt uns die Rückstoßausbeute vor der Diffusion.

Um die Pastille für eine bestimmte Zeit auf die Versuchstemperatur zu bringen, wird bei S ein Ofen angeschlossen, in dem ein Glasgefäß mit Normalschliff steckt. In dem Glasgefäß befindet sich ein durchbohrter Eisenklotz (1,5 kg), in den die Pastille mit dem Messingzylinder hineingelassen wird, so daß die direkte Berührung der Metalle einen raschen Temperaturausgleich ermöglicht. Die Temperatur wird durch ein Thermoelement von hoher Thermokraft nach Hoskins gemessen, das in einer seitlichen Bohrung des Eisenklotzes steckt. Auch dieser Apparat wird mit Stickstoff gefüllt.

Zur Darstellung des Bleichlorids gingen wir von reinstem $PbCl_2$ Kahlbaum aus, das mehrere Male aus salzsaurer Lösung umkristallisiert war. Es wurde im HCl-Strom durch Erhitzen bis nahe zum Schmelzpunkt getrocknet.

Das PbJ_2 wurde aus essigsaurer Lösung aus KJ und $Pb(NO_3)_2$ gewonnen, durch Dekantieren gereinigt und über P_2O_5 getrocknet. Die Sublimation wurde vermieden, da so hergestelltes PbJ_2 stets Spuren von Jod enthält.

Berechnung. Die unten benutzten Formeln verdanken wir Herrn Prof. Dr. R. Fürth, Prag.

Der Gang der Berechnung ist folgender: Ist die Rückstoßaktivität vor dem Versuch gleich 1 und nachher gleich A, so sind $1 - A$ Bleiatome so weit ins Innere der Pastille diffundiert, daß ihre Rückstoßprodukte die Pastille nicht mehr verlassen können. Würden alle Rückstoßteilchen sich senkrecht zur Oberfläche bewegen, so würden alle diejenigen aus der Oberfläche austreten können, die von Bleiatomen ausgehen, welche nicht tiefer als die Reichweite a der Rückstoßteilchen diffundiert sind. Der Zusammenhang der Zahl A und der Diffusionskonstanten D ist dann:

$$A = \int_0^a \frac{1}{\sqrt{\pi D Z}} e^{-\frac{x^2}{4DZ}} dx, \qquad (1)$$

wo Z die Zeit und x die Entfernung der Teilchen von der Oberfläche bedeutet. Durch Anwendung der Gaußschen Fehlerfunktion

$$\psi(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} e^{-u^2} du \tag{2}$$

erhält man

$$A = \psi\left(\frac{a}{2\sqrt{DZ}}\right), \tag{3}$$

woraus D errechnet werden kann.

Wir müssen jedoch berücksichtigen, daß in unserem Falle die Rückstoßteilchen nach allen Richtungen geschleudert werden, so daß das Teilchen die Oberfläche nur dann erreichen kann, wenn die Entfernung x seines Ausgangspunktes von der Oberfläche der Bedingung entspricht

$$\frac{x}{a} \geqq \cos\alpha, \tag{4}$$

wo α der Winkel zwischen dem Lot auf der Oberfläche und dem Strahl ist. Die Anzahl der Teilchen, die von einem Punkt C die Oberfläche erreichen, verhält sich zur Gesamtzahl der von C nach beliebiger Richtung ausgehenden Teilchen wie die Oberfläche der Kugelhaube von der Höhe $a - x$ zur Oberfläche der Kugel von Radius a, woraus folgt

$$\frac{2\pi a(a-x)}{2\pi a^2} = 1 - \frac{x}{a}. \tag{5}$$

Um dieser Überlegung Rechnung zu tragen, müssen wir den Integranten in (1) mit $\left(1 - \frac{x}{a}\right)$ multiplizieren und erhalten

$$A = \int_0^a \frac{1}{\sqrt{\pi DZ}} \left(1 - \frac{x}{a}\right) e^{-\frac{x^2}{4DZ}} dx \tag{6}$$

oder, wenn wir einsetzen

$$\xi = \frac{a}{2\sqrt{DZ}}, \tag{7}$$

so wird:

$$A = \psi(\xi) - \frac{1}{\xi\sqrt{\pi}}(1 - e^{-\xi^2}). \tag{8}$$

Diese Gleichung wird graphisch ausgewertet und aus dem so erhaltenen Wert von ξ nach (7) das D berechnet.

Da wir in einigen Fällen aus der Abnahme der α-Ionisation die Diffusion berechnet haben, sei auch die Berechnung für diesen Fall be-

sprochen. Die Messung der α-Aktivität erfolgte so, daß man ein paralleles Bündel senkrecht zur Pastillenoberfläche ausblendete, um Gleichung (1) anwenden zu können. Die Blende hatte eine Luftstrecke von 5,3 cm, so daß nur die α-Strahlen des ThC'' von der Reichweite 8,4 cm sie durchlaufen konnten. Dadurch wurden die Verhältnisse zur Berechnung vereinfacht. Bei den Messungen von D mit α-Strahlen muß berücksichtigt werden, daß nicht jedes Teilchen, das in das Elektroskop gelangt, dort die gleiche Ionisationswirkung ausübt, sondern daß diese von dem Wege abhängt, den das Teilchen bereits durchlaufen hat. Ein Teilchen, das aus dem Innern der Pastille kommt, hat eine geringere Wirkung als eines, das von der Oberfläche ausging. Ist die Verminderung der Ionisation eines Teilchens, das in der PbJ_2-Pastille den Weg x zurückgelegt hat, bezogen auf die Wirkung eines von der Oberfläche ausgegangenen Teilchens, gegeben durch

$$J = \varphi(x) \tag{9}$$

und ist ferner die Bremswirkung der Luftschicht der Blende gleich der einer PbJ_2-Schicht von der Dicke b, so wird

$$A = \psi(\xi) - \int_0^{a-b} \frac{1}{\sqrt{\pi DZ}} \varphi(x)\, e^{-\frac{x^2}{4DZ}}\, dx. \tag{10}$$

Man setzt hier:

$$\xi = \frac{a-b}{2\sqrt{DZ}} \tag{11}$$

und wertet den Ausdruck graphisch aus.

Die Diffusion der Bleiionen in Bleichlorid. Versucht man die Diffusion der Bleiionen in Bleichlorid nach der üblichen Stefanschen Anordnung zu bestimmen, etwa durch Aufpressen einer 3 mm hohen inaktiven Bleichloridpastille auf eine 1 mm hohe mit Th B indizierte Bleichloridschicht, so läßt sich nach 4 Tagen bei 480° keine Diffusion der radioaktiven Bleiionen nachweisen. Eine Erhöhung der Versuchstemperatur ist nicht angängig, da bereits bei der oben erwähnten Temperatur der hohe Dampfdruck des Bleichlorids (10^{-1} mm) stört. Durch Ausführung der Versuche in einer Druckbombe bei 200 Atm. Stickstoffdruck lassen sich zwar die störenden Effekte etwas zurückdrängen, doch nicht gänzlich eliminieren. Aus den erwähnten Gründen schien es auch aussichtslos, die Versuchsdauer wesentlich zu verlängern, etwa durch Ersetzen des Th B durch das langlebige Ra D. Aus demselben Grunde versagte auch die Ermittlung der D. K. des Bleichchlorids in der Nähe des Schmelzpunktes aus dem Rückgang der α-Strahlung des an der Oberfläche eine

$PbCl_2$-Pastille gesammelten Th B Cl_2 nach erfolgter Erwärmung. Bei 370° verdampfen noch radioaktiv nachweisbare Mengen von Th B. Deshalb mußte die D. K. der Bleiionen in Bleichlorid bei tieferen Temperaturen gemessen werden, wo nur die sehr empfindliche Rückstoßmethode in

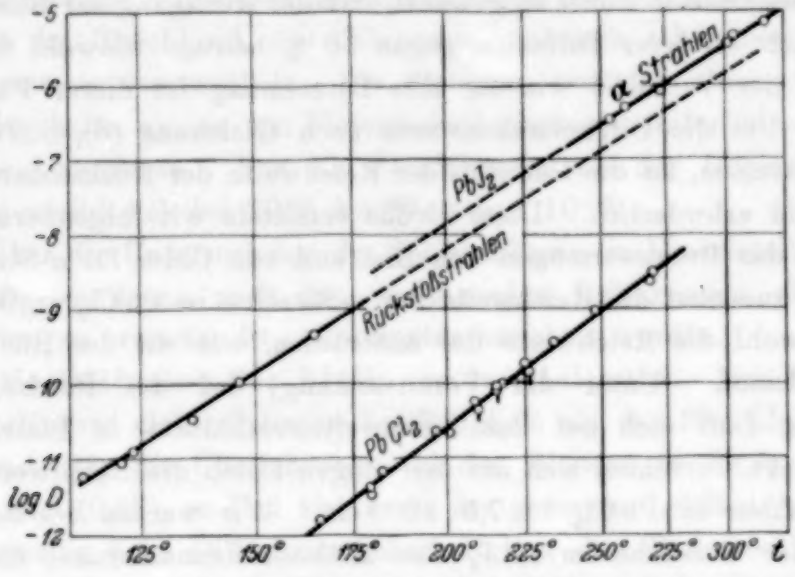


Fig. 2. Selbstdiffusion des Pb in $PbCl_2$ und PJ_2.

Betracht kam. Das Ergebnis der nach dieser Methode ausgeführten Messungen zeigt Fig. 2 sowie Tabelle 1. Die Kreise beziehen sich auf eine Versuchsreihe, bei welcher der aktive Niederschlag mit Chlor be-

Tabelle 1. Selbstdiffusion der $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen in $PbCl_2$.

t	$\frac{1}{T}$	D	log D	Bemerkungen
166	0,002277	$1{,}47\ 10^{-12}$	— 11,83	
180	2207	4,20	— 11,38	
180	2207	4,44	— 11,35	
183	2193	6,60	— 11,18	
198	2123	$2{,}38\ 10^{-11}$	— 10,62	
201	2108	2,72	— 10,57	
210	2070	5,79	— 10,24	
211	2068	4,69	— 10,33	Sulfide destilliert!
216	2045	9,68	— 10,01	Oxyde destilliert!
217	2040	9,93	— 10,00	
220	2028	$1{,}28\ 10^{-10}$	— 9,89	
223	2018	1,22	— 9,91	
225	2008	1,63	— 9,79	Oxyde destilliert!
225	2008	1,85	— 9,73	
235	1969	3,44	— 9,46	
249	1916	9,00	— 9,05	
268	1847	$2{,}60\ 10^{-9}$	— 8,58	
270	1841	3,16	— 8,50	

handelt war. Die Kreise mit Strich beziehen sich auf Versuche, wo nicht Th B Cl_3, sondern Th B O bzw. Th B S auf der Pb Cl_2-Pastille kondensiert wurde. Eine Reihe weiterer Messungen, die hier nicht wiedergegeben sind, führen zu dem gleichen graphischen Bilde.

Die Versuchszeit wurde so gewählt, daß der Rückgang der Rückstoßausbeute nach erfolgter Diffusion gegen 50 % betrug. Sowohl für die Ausführung der Versuche wie für ihre Berechnung ist dieser Fall der günstigste. Um die Diffusionskonstante nach Gleichung (8), S. 795 berechnen zu können, ist die Kenntnis der Reichweite der Rückstoßstrahlen in Bleichlorid erforderlich. Diese Größe ermitteln wir folgendermaßen: Wir kennen das Bremsvermögen von Blei und von Chlor für α-Strahlen, woraus sich zunächst die Reichweite der α-Strahlen in Pb Cl_2 ergibt. In Luft ist sowohl die Reichweite der α-Strahlen, wie die der Rückstoßstrahlen bekannt. Unter der Voraussetzung, daß das Reichweitenverhältnis in Luft sich auf das Reichweitenverhältnts in Bleichlorid übertragen läßt, berechnet sich aus den obigen Daten die Reichweite der Rückstoßstrahlen in Pb Cl_2 zu $7{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm. Wir werden bei der Besprechung der Versuche im Pb J_2 eine Methode kennenlernen, die uns erlaubt, die Richtigkeit des obigen Wertes experimentell zu prüfen. Um uns zu überzeugen, daß Verdampfungseffekte unsere Resultate nicht beeinflußt haben, haben wir auch Versuche bei vermindertem Druck ausgeführt, die dasselbe Ergebnis lieferten wie die bei Normaldruck. Es zeigte sich nämlich, daß unter Umständen auch noch bei solchen Temperaturen, wo keine feststellbare Verdampfung auftritt, der Aktivitätsrückgang vom Druck abhing, was die Deutung nahelegt, daß durch die Dampfphase hindurch eine Vermischung der oberflächlich gelagerten Moleküle erfolgt.

Versuche Th B O oder Th B S statt Th B Cl_3 zu kondensieren, wurden deshalb ausgeführt, um sich darüber zu informieren, wie eine etwaige unvollkommene Bildung von Th B Cl_3 die Versuchsresultate beeinflußt. Wie aus der Fig. 1 ersichtlich, fielen die Resultate nicht wesentlich anders aus, was davon herrühren dürfte, daß das Bleiion von zahlreichen Chlorionen umgeben, seinen Sauerstoffpartner bald verliert. Auch das Behandeln der Pb Cl_2-Pastille nach dem Kondensieren der aktiven Substanz mit Cl_2 oder H Cl ist ohne Einfluß auf das Ergebnis.

Die Kurve der Fig. 1 läßt sich durch die Gleichung

$$D = 1{,}060 \cdot 10^{7}\, e^{-\frac{38120}{RT}}$$

darstellen. Daraus ergibt sich für die molekulare Auflockerungswärme der Bleiionen 38120 cal und für die Aktionskonstante A der Wert $1{,}06 \cdot 10^7$. Die Auflockerungswärme der Chlorionen im Bleichlorid ergibt sich aus der Leitfähigkeit des $PbCl_2$ zu 10960 cal. Der große Unterschied der Auflockerungswärmen macht das Tubandtsche Ergebnis, wonach im Bleichlorid die Chlorionen praktisch allein beweglich sind, ohne weiteres verständlich. Die Bleiionen bedürfen eines viel größeren Energiegehalts, um an den Platzwechselvorgängen teilnehmen zu können, als die Chlorionen. Für die Überführungszahl der Bleiionen in Bleichlorid ergibt sich bei 270° der Wert von 10^{-5}.

Über die Untersuchung der Selbstdiffusion in Einkristallen des Bleichlorids, in denen nach den vorliegenden Erfahrungen eine kleinere Diffusion zu erwarten ist, wird später berichtet werden.

Die Diffusion der Bleiionen in Bleijodid. Das Bleijodid hat eine geringere elektrolytische Leitfähigkeit als das Bleichlorid; da aber Tubandt für die Überführungszahl des Bleiions in PbJ_2 einen hohen Wert fand (0,67), so ließ sich trotz der geringen Leitfähigkeit eine verhältnismäßig hohe Diffusionsgeschwindigkeit der Bleiionen in PbJ_2 erwarten. Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, konnte in Übereinstimmung mit dieser Erwartung die Diffusionskonstante schon wenige Grade oberhalb 100° gemessen werden. Um zu reproduzierbaren Werten zu gelangen, war es hier erforderlich, stets getemperte Pastillen zu verwenden.

Tabelle 2.
Selbstdiffusion der $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen in PbJ_2 (Rückstoßmethode).

t	$\frac{1}{T}$	D	$\log D$
114	0,002585	$6{,}31\ 10^{-12}$	— 11,20
122	2532	9,59	— 11,02
124	2518	$1{,}47\ 10^{-11}$	— 10,83
137	2440	4,23	— 10,37
147	2382	$1{,}17\ 10^{-10}$	— 9,93
165	2283	6,35	— 9,20

Die D. K. läßt sich durch die Formel $D = 3{,}43 \cdot 10^5\, e^{-\frac{30000}{RT}}$ darstellen. Für die molekulare Auflockerungswärme ergibt sich demnach ein Wert von 30000 cal, für die Aktionskonstante $3{,}43 \cdot 10^5$.

Da im PbJ_2 bereits bei Temperaturen, die sehr weit vom Schmelzpunkt entfernt sind, eine merkliche Bleiionenbeweglichkeit vorhanden ist, so konnte hier auch die Abnahme der durch die α-Strahlen hervorgerufenen Ionisation, die nach erfolgter Diffusion auftritt, zur Messung

der D. K. herangezogen werden. Das Ergebnis zeigt Tabelle 3 und Fig. 2. Die D. K. läßt sich durch die folgende Gleichung darstellen: $D = 9{,}11 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{30140}{RT}}$. Die Auflockerungswärme, die 30140 cal pro Mol beträgt, unterscheidet sich nicht wesentlich vom Wert, den die Rückstoßversuche liefern (30000 cal). Diese Übereinstimmung äußert sich auch im parallelen Verlauf der Kurven Fig. 2. Daß die letzteren nicht ganz zusammenfallen, rührt wahrscheinlich davon her, daß dem Wert der Rückstoßreichweite, wie bereits oben erwähnt, eine gewisse Unsicherheit anhaftet. Wollte man die zwei Geraden zur Deckung bringen, so müßte man die Reichweite der Rückstoßteilchen im Bleijodid zu 0,11 μ statt 0,075 μ annehmen.

Tabelle 3.
Selbstdiffusion der $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen in PbJ_2 (α-Strahlenmethode).

t	$\frac{1}{T}$	D	$\log D$
255	0,001895	$3{,}63\ 10^{-7}$	— 6,44
260	1876	5,30	— 6,28
301	1749	$3{,}42\ 10^{-6}$	— 5,47
302	1739	4,26	— 5,37
315	1701	6,70	— 5,17

Ferner ließ sich die D. K. der Bleiionen in Bleijodid auch nach der üblichen Methode der Diffusionsgeschwindigkeitsmessung schätzungsweise ermitteln. Dies war nur bei hohen Temperaturen, etwa 20° unterhalb des Schmelzpunktes möglich, wo der hohe Dampfdruck des PbJ_2 bereits die Messungen sehr gestört hat. Diese Störung konnte nur zum Teil zurückgedrängt werden durch Anbringung einer Schutzhülle um die aktive Bleijodidschicht. Da alle Metalle und Salze mit dem hocherhitzten PbJ_2 in Reaktion getreten sind, kam als Material der Hülle allein PbJ_2 in Betracht. Gleichzeitig wurde die Verdampfungsgeschwindigkeit des PbJ_2 durch Arbeiten in einer Druckbombe vermindert. Diese sehr mühsamen Versuche, die Dr. M. Biltz ausgeführt hat, lieferten für die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit der Bleiionen in Bleijodid Werte von der Größenordnung 10^{-5} cm^2 Tg^{-1}.

Die D. K. der Bleiionen im PbJ_2 läßt sich auch aus der elektrolytischen Leitfähigkeit dieser Verbindung und der Überführungszahl berechnen. Es berechnet sich z. B. bei 390° eine D. K. von $0{,}9 \cdot 10^{-6}$ cm^2 Tag^{-1}, während die Rückstoßmessung $0{,}9 \cdot 10^{-6}$, die α-Strahlmessung $2{,}2 \cdot 10^{-6}$ ergibt. Die Verhältnisse bei tiefer Temperatur, wo die

Beweglichkeit der Jodionen die Leitfähigkeit beherrscht, werden in der folgenden Abhandlung besprochen.

Zusammenfassung. Durch Heranziehen des radioaktiven Rückstoßes wurde die Diffusionsgeschwindigkeit der Bleiionen in Bleichlorid und Bleijodid gemessen. Die erhaltenen Werte sind $D_{PbCl_2} = 1{,}06 \cdot 10^7 e^{\frac{38120}{RT}}$ und $D_{PbJ_2} = 3{,}43 \cdot 10^4 e^{\frac{30000}{RT}}$. Die Diffusiongeschwindigkeitswerte des Bleions im Bleijodid wurden auch nach anderen Methoden bestätigt. Der hohe Wert der Auflockerungswärme der Bleiionen im Bleichlorid (38120 cal pro Mol) erklärt den Tubandtschen Befund, daß im Bleichlorid die Chlorionen, deren Auflockerungswärme nur 11180 cal beträgt, praktisch allein beweglich sind. Die Überführungszahl der Bleiionen berechnet sich zu 10^{-5}.

Die Diffusionsgeschwindigkeit der Bleiionen in Bleijodid, die sich aus der elektrolytischen Leitfähigkeit und der von Tubandt bei 290° ermittelten Überführungszahl berechnet, steht in guter Übereinstimmung mit dem von uns bestimmten Werte.

Freiburg i. B., Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Die Leitfähigkeit fester Bleihalogenide.

Von **W. Seith** in Freiburg i. Br.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Juni 1929.)

Da nach Tubandt im $PbCl_2$ allein die Anionen, in PbJ_2 beide Ionen merklich beweglich sind, muß der Verlauf der Temperaturabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit in den zwei Fällen auf Grund der Anschauungen von Phipps, Lansing und Cook eine prinzipielle Verschiedenheit aufweisen. Im ersten Falle sollte sie durch eine Formel $k = Ae^{-\frac{Q}{RT}}$, im zweiten durch $k = A_1 e^{-\frac{Q_1}{RT}} + A_2 e^{-\frac{Q_2}{RT}}$ darstellbar sein. Die Messung der Leitfähigkeit des $PbCl_2$ und PbJ_2 zeigt, daß der geforderte Unterschied vorhanden ist.

Der Verlauf der Diffusion in kristallisierten Substanzen ähnelt in manchen Punkten dem Verlauf einer chemischen Reaktion. Infolge der nahen Beziehung, die zwischen der elektrolytischen Leitfähigkeit und der Diffusion vorhanden ist, gilt die obige Aussage, auf die zuerst Dushman und Langmuir* aufmerksam gemacht haben, auch dann, wenn man die elektrolytische Leitung statt der Diffusion heranzieht. Die Lehre der Reaktionsgeschwindigkeit führt als eine besonders wichtige Größe die Aktivierungswärme ein, die Mindestenergie, die ein Mol der reagierenden Substanz besitzen muß, um in Reaktion treten zu können. Die Formel, welche die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur darstellt, enthält eine der Aktivierungswärme analoge Größe, die Auflockerungswärme, welche die Mindestenergie darstellt, welche die Ionen besitzen müssen, um an Platzwechselvorgängen teilnehmen zu können. Dushman und Langmuir*) berechneten unter anderem die Auflockerungswärme für den Fall der Diffusion des Thoriums in Wolfram zu 90 500 cal. Braune** und verschiedene andere Forscher haben denselben Weg eingeschlagen und die Auflockerungswärme des Ag_2S, Cu_2S, AgJ usw. berechnet. Gelegentlich einer Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Natriumchlorids bemerkten Phipps, Lansing und Cook***, daß für die Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Kochsalzes die Gleichung $k = Ae^{-\frac{Q}{RT}}$ nicht ausreicht, daß

* S. Dushman und I. Langmuir, Phys. Rev. **20**, 113, 1922.

** H. Braune, ZS. f. Elektrochem. **31**, 576, 1925.

*** T. E. Phipps, W. D. Lansing und T. G. Cook, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 112, 1926.

hier vielmehr eine zweigliedrige Gleichung erforderlich ist, also eine Gleichung von der Form $k = A_1 e^{-\frac{Q_1}{RT}} + A_2 e^{-\frac{Q_2}{RT}}$. Zeichnet man demnach den log der Leitfähigkeit als Funktion von $1/T$ auf, so besteht die Kurve aus zwei linearen Teilen, die einen verschiedenen Winkel mit der Abszisse ($1/T$) bilden. Die genannten Forscher erklären das Auftreten zweier Glieder in der Leitfähigkeitsgleichung damit, daß, während bei tiefer Temperatur praktisch allein das Natriumion die Leitung besorgt, oberhalb 500° auch das Chlorion beginnt, an der Leitung merklich teilzunehmen, und daß diese Teilnahme sich in einer Änderung des Laufes der Leitfähigkeitskurve äußert. Da damals, wie die genannte Untersuchung ausgeführt wurde, das NaCl als ein unipolarer Kationenleiter bekannt war, und man noch keine Fälle kannte, in denen sowohl die Kationen wie die Anionen an der Leitung merklich teilnehmen, so standen der obigen Deutung Schwierigkeiten entgegen*. Später ist es jedoch Tubandt** gelungen, mehrere Fälle ausfindig zu machen, wo beide Ionen an der Überführung teilnehmen und auch zu zeigen, daß im NaCl oberhalb 500° tatsächlich das Chlorion merklich beweglich wird; denselben Nachweis erbrachten Phipps und Leslie***. Eine besonders interessante Feststellung machte Tubandt bei den Bleihalogeniden. Während sich das $PbCl_2$ als ein reiner Anionleiter erwies, zeigte sich das Bleijodid bei 290° als ein gemischter Leiter. Ist die Deutung von Phipps und seinem Mitarbeiter eine richtige, so sollte die Änderung der Leitfähigkeit des $PbCl_2$ mit der Temperatur sich durch ein Glied darstellen lassen, dagegen die des PbJ_2 zwei Glieder fordern. Diese Überlegung hat den Verfasser veranlaßt, die Leitfähigkeit der genannten Bleihalogenide zu messen. Die Pastillen wurden aus dem gleichen Material hergestellt, wie diejenigen für die in der vorangehenden Abhandlung besprochenen Diffusionsmessungen, wobei mit einem Druck von 1800 kg/cm² frisch ausgeglühte Goldfolien auf die Stirnflächen aufgepreßt wurden, die sehr fest haften und so einen vollständigen Kontakt gewährleisteten. Auch aufgepreßtes Bleisulfid wurde mit Erfolg als Kontakt verwendet. Diese Pastillen lagen in einem Ofen mit einem Eisenkern, in dem ein Thermoelement steckte, zwischen zwei Platinkontakten eingeklemmt. Der Ofen war mit Stickstoff gefüllt.

* Diese Schwierigkeiten veranlaßten A. Smekal (ZS. f. techn. Phys. **8**, 571, 1927), den Lauf der Leitfähigkeitskurve des NaCl anders zu deuten, nämlich durch einen sprungweisen Übergang der Lockerionenleitung in eine Gitterionenleitung.

** C. Tubandt, ZS. f. Elektrochem **34**, 482, 1928 (Diskussion).

*** T. E. Phipps und R. T. Leslie, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 2412, 1928.

Der Widerstand der Pastillen wurde mit einem von Siemens & Halske gelieferten Leitfähigkeitsmesser bestimmt, der aus einem Röhrensummer, Stromreiniger, Symmetriezusatz, Brückenschaltung und Meßbrückenverstärker besteht. Das Ergebnis einer Messung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Bis wenige Grade unterhalb des Schmelzpunktes läßt sich der log der Leitfähigkeit des $PbCl_2$ durch eine gerade Linie darstellen. Die Werte sind für ein und dieselbe Probe gut reproduzierbar und davon unabhängig, ob man die Messungen bei zunehmender oder abnehmender Temperatur

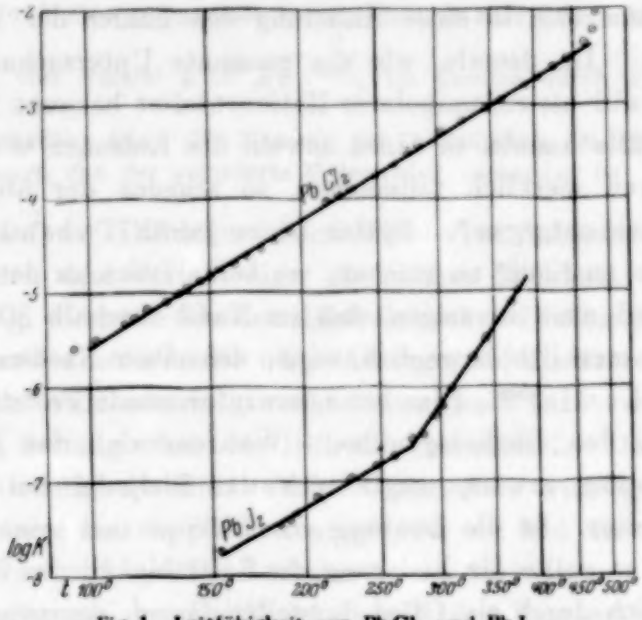


Fig. 1. Leitfähigkeit von $PbCl_2$ und PbJ_2.

ausführt. In der nächsten Nähe des Schmelzpunktes bekommt man dagegen keine reproduzierbaren Werte, vermutlich wegen Veränderungen, die in der Substanz vor sich gehen und die zu eliminieren auch durch Ersetzen der Goldelektroden mit solchen von Platin, Glanzkohle, Bleisulfid usw. nicht gelingt. Die Unregelmäßigkeit tritt um so später auf, je sorgfältiger das Bleichlorid dargestellt worden ist. Die an einer Probe sublimierten Bleichlorids gemessenen Leitfähigkeiten sind in Tabelle 1 und Fig. 1 wiedergegeben; sie lassen sich durch die Gleichung

$$k = 6{,}55\, e^{-\frac{10960}{RT}}$$

darstellen. Stellt man Pastillen aus $PbCl_2$-Proben verschiedener Herkunft her, z. B. eine aus sublimiertem, mikrokristallinem Pulver und eine aus kleinen aus Lösung erhaltenen Kristallen, so erhält man Leitfähigkeiten, die zwar in ihren absoluten Werten verschieden sind, deren Temperaturabhängigkeit jedoch durch die gleiche Auflockerungswärme Q charak-

Tabelle 1. $PbCl_2$.

t	$1/T$	$\varkappa$	$\log \varkappa$	t	$1/T$	$\varkappa$	$\log \varkappa$
94	0,002 724	$2{,}50 \cdot 10^{-6}$	— 5,60	273	0,001 831	$2{,}86 \cdot 10^{-4}$	— 3,54
102	2 670	3,11	— 5,51	285	1 792	3,61	— 3,44
113	2 590	4,45	— 5,35	289	1 779	4,23	— 3,37
118	2 557	5,35	— 5,27	303	1 736	4,89	— 3,31
123	2 524	6,35	— 5,20	323	1 677	6,57	— 3,18
132	2 468	8,40	— 5,08	333	1 650	7,60	— 3,12
137	2 440	$1{,}016 \cdot 10^{-5}$	— 4,99	347	1 614	9,32	— 3,03
140	2 420	1,14	— 4,94	363	1 573	$1{,}11 \cdot 10^{-3}$	— 2,95
147	2 380	1,39	— 4,86	390	1 508	1,61	— 2,79
151	2 357	1,57	— 4,80	391	1 506	1,64	— 2,79
155	2 336	1,82	— 4,74	403	1 480	1,93	— 2,72
163	2 293	2,41	— 4,62	409	1 466	2,13	— 2,67
169	2 262	2,54	— 4,60	424	1 435	2,52	— 2,60
176	2 257	2,93	— 4,53	431	1 421	2,72	— 2,57
183	2 192	3,60	— 4,44	438	1 406	2,91	— 2,54
193	2 145	4,57	— 4,34	444	1 395	3,19	— 2,50
217	2 040	8,83	— 4,05	453	1 377	3,62	— 2,44
223	2 015	$1{,}045 \cdot 10^{-4}$	— 3,98	457	1 370	3,90	— 2,41
232	1 980	1,25	— 3,90	466	1 353	4,34	— 2,36
249	1 915	1,72	— 3,76	479	1 330	6,06	— 2,22
251	1 907	1,77	— 3,75	484	1 321	9,22	— 2,04
263	1 866	2,34	— 3,63				

terisiert wird, während die Aktionskonstanten verschieden sind. Man erhält z. B. für zwei Proben sublimierten Bleichlorids, die zwischen Au- bzw. PbS_2-Elektroden gepreßt waren, für Q die Werte 10 960 und 10 780, für A 6,55 und 6,29; für Pastille aus kleinen Kristallen erhält man für Q 11 600, für A dagegen 1,43. Während die Auflockerungswärmen übereinstimmen, sind die Aktionskonstanten und damit die absoluten Beträge der Leitfähigkeiten beim sublimierten Material größer. Es ist dies vergleichbar mit der Reaktionsgeschwindigkeit in Gasen, die bei Verwendung verschiedener Proben eines Katalysators nur geringe Unterschiede der Aktivierungswärme aufweist, während die Reaktionsgeschwindigkeit sehr verschieden groß sein kann.

Die von uns ausgeführten Messungen an Pastillen aus kleinen Kristallen ergaben ähnliche Werte wie die von Lorenz und Kaufler* angegebenen, während Benrath** geringere Leitfähigkeiten fand.

Ein ganz anderes Verhalten zeigt dagegen das bipolare Bleijodid (Tabelle 2; Fig. 1). Die den log der Leitfähigkeit darstellende Kurve hat bei 268° einen Knick und zeigt einen ähnlichen Verlauf, wie ihn Phipps,

* R. Lorenz und F. Kaufler, Handb. d. angew. phys. Chem., Bd. XI, Abt. I, S. 17, 1909.

** A. Benrath und H. Tesche, ZS. f. phys. Chem. **96**, 474, 1920.

Tabelle 2. PbJ_2.

t	$1/T$	$\varkappa$	$\log \varkappa$	t	$1/T$	$\varkappa$	$\log \varkappa$
155	0,002 336	$1{,}82 \cdot 10^{-8}$	— 7,74	280	0,001 808	$3{,}63 \cdot 10^{-7}$	— 6,44
185	2 183	3,47	— 7,46	294	1 764	5,76	— 6,24
190	2 160	3,89	— 7,41	299	1 748	6,93	— 6,16
194	2 141	4,57	— 7,34	307	1 724	$1{,}00 \cdot 10^{-6}$	— 6,00
209	2 074	6,92	— 7,16	326	1 669	2,24	— 5,67
228	1 996	$1{,}10 \cdot 10^{-7}$	— 6,96	338	1 636	3,24	— 5,49
246	1 926	1,48	— 6,83	366	1 565	7,76	— 5,11
260	1 875	1,86	— 6,73	376	1 541	$1{,}10 \cdot 10^{-5}$	— 4,96
273	1 831	2,88	— 6,54				

Lansing und Cook für Chlornatrium und Chlorkalium feststellen. Im Falle des Bleijodids müssen wir je zwei Werte für Q und für A unterscheiden. Bis 268° ist Q gleich 10 500 cal. In diesem Bereich sind nach Ausführungen in der vorangehenden Abhandlung vermutlich allein die Jodionen merklich beweglich, während bei höherer Temperatur beide Ionen an der Leitung teilnehmen. Hier wird eine höhere Auflockerungswärme von 27 480 cal angetroffen. Wie in der vorangehenden Arbeit besprochen, ist die Auflockerungswärme bei hoher Temperatur nicht wesentlich verschieden von der aus Diffusionsversuchen berechneten Auflockerungswärme der $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen. Die Konstante A hat für den unteren Teil der Leitfähigkeitskurve den Wert $2{,}99 \cdot 10^{-2}$, für den oberen Teil $2{,}69 \cdot 10^{4}$.

Während hier die Auflockerungswärme als eine von der Temperatur unabhängige Größe betrachtet wurde, in Analogie mit der Aktivierungswärme einer chemischen Reaktion, soll Q nach Überlegungen von Ghosh* temperaturabhängig sein und gegen den Schmelzpunkt zu abnehmen. Ghosh stellt folgende Gleichung auf:

$$K = \frac{A}{\sqrt{T}} e^{\frac{\left\{1 - \frac{T^2}{T_m^2}\right\} Q_0}{RT}},$$

wo T_m der Schmelzpunkt der Substanz ist. Während bei Temperaturen, die weit vom Schmelzpunkt entfernt sind, die Gleichung keine wesentlich anderen Werte als die oben verwendete Gleichung verlangt, fordert sie in der Nähe des Schmelzpunktes höhere Werte. Es ist jedoch experimentell schwer zu entscheiden, inwieweit der plötzliche Anstieg der Leitfähigkeit in der Nähe des Schmelzpunktes durch prinzipielle Gründe oder

* J. C. Ghosh, Journ. Chem. Soc. **117**, 823, 1920.

durch Unvollkommenheiten der Substanz bedingt ist, da, wie erwähnt, in diesem Bereich die Leitfähigkeit besonders stark von der Reinheit der Substanz abhängt.

Die Diskontinuität in der Leitfähigkeitskurve des PbJ_2 (Fig. 1) könnte vom Auftreten einer allotropen Umwandlung herrühren. Diese Möglichkeit wird dadurch nahegelegt, daß verschiedene Jodide (AgJ, CuJ, TlJ, MgJ) die Erscheinung der Polymorphie zeigen. Wir haben deshalb durch Betrachten weiterer Eigenschaften des Bleijodids festzustellen versucht, ob in der Nähe von 268° eine Umwandlung eintritt. Die Änderung des Ausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur zeigt eine Unstetigkeit bei 270°*. (Ähnliche Versuche über die Ausdehnung von NaCl und KCl, deren Diskussion in diesem Zusammenhang von Interesse wäre, liegen nicht vor.) Andererseits ergab eine Untersuchung im Heizmikroskop keine Andeutung für das Auftreten einer Umwandlung der stark doppelbrechenden Substanz.

In der folgenden Zusammenstellung sind verschiedene Salze angeführt mit der Angabe, ob nur ein Ion oder beide Ionen die Stromleitung

Verbindungen, deren Leitfähigkeit durch die Gleichung

$$k = A e^{-\frac{Q}{RT}}$$ dargestellt wird.

AgJ Ag_2S Cu_2S	C. Tubandt, H. Reinhold und W. Jost, ZS. f. anorg. Chem. **177**, 253, 1228.
Ag_2Te Cu_2Te	G. v. Hevesy und W. Seith, ebenda **180**, 150, 1929.
TlCl TlBr	T. E. Phipps und E. G. Partridge, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 1331, 1929.
$PbCl_2$	Verfasser.

Die Leitung wird von einem Ion besorgt.

Verbindungen, deren Leitfähigkeit durch die Gleichung

$$k = A_1 e^{-\frac{Q_1}{RT}} + A_2 e^{-\frac{Q_2}{RT}}$$ dargestellt wird.

NaCl NaBr NaJ	T. E. Phipps, W. O. Lansing und T. G. Cook, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 112, 1926.
KCl KBr KJ	T. E. Phipps und E. G. Partridge, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 1331, 1929.
PbJ_2	Verfasser.

Die Leitung wird bei höherer Temperatur durch beide Ionen besorgt.

* G. F. Rodwell, Trans. Roy. Soc. **173**, 1141, 1882.

besorgen, und ob eine eingliedrige oder eine zweigliedrige Gleichung die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur wiedergibt. Wie ersichtlich, ist im Sinne von Phipps und Mitarbeitern ein durchgehender Parallelismus vorhanden.

Sollte sich die erwähnte Gesetzmäßigkeit als allgemeingültig erweisen, so wäre es möglich, aus dem Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit auf den Leitungscharakter zu schließen und zu entscheiden, ob beide Ionen oder nur eines an der Leitung teilnimmt, und auch die Temperatur zu bestimmen, bei welcher die bei tieferer Temperatur ruhende Ionenart eine merkliche Beweglichkeit erlangt.

Zusammenfassung. Die Leitfähigkeit des nach Tubandt unipolar leitenden $PbCl_2$ läßt sich durch die Formel $x = 6{,}55\, e^{-\frac{10960}{RT}}$ darstellen, die des nach Tubandt gemischt leitenden PbJ_2 dagegen durch die zweigliedrige Formel $x = 2{,}99 \cdot 10^{-2}\, e^{-\frac{10500}{RT}} + 2{,}69 \cdot 10^{4}\, e^{-\frac{27480}{RT}}$. Dieses Ergebnis wird im Sinne von Phipps, Lansing und Cook so gedeutet, daß im $PbCl_2$ unipolare und im PbJ_2 bipolare Leitung vorliegt.

Freiburg i. Br., Institut für phys. Chemie der Universität.

Über die Eigenschaften einer einheitlichen physikalischen Theorie.

I. Das Vorhandensein einer universellen Konstante von der Dimension einer Länge.

Von **L. L. Whyte** in Berlin.

(Eingegangen am 8. Juli 1929.)

1. Eine einheitliche Theorie muß eine Konstante mit der Dimension einer Länge enthalten. 2. In Newtons und Maxwells Theorien gab es keine derartige Konstante, und nur dieser Umstand gestattete die Definition der universellen Konstanten g, e und c. 3. Das Auftreten von bestimmten Längen in der speziellen und allgemeinen Relativitätstheorie machte neue Definitionen dieser Konstanten notwendig. 4. Plancks Konstante wird zur Beschreibung von meßbaren Längen erfordert, die theoretische Bedeutung haben: Wellenlängen und Größen von Molekülen. 5. Die sechs universellen Konstanten c, g, M, m, e, h liefern vier unabhängige Längen, zwischen welchen in einer einheitlichen Theorie drei Beziehungen bestehen müssen. Der Atomismus von e und h hat die Bedeutung, daß jedes elementare System eine bestimmte Größe hat, die Funktion gewisser Universallängen ist.

Verschiedene Methoden wurden in letzter Zeit versucht, um eine umfassende Theorie der Gravitation, Elektrizität und Quanten zu erzielen. In dieser und in weiteren Arbeiten soll gezeigt werden, daß die Annahme, daß eine einheitliche Theorie möglich ist, heuristische Anregungen liefert, die als Ergänzung jener bekannten Methoden von Wert sein könnten. Eine einheitliche Theorie wird hier definiert als eine Theorie, die Gravitation, Elektrizität und Quanten als Aspekte einer universellen Strukturart darstellt.

1. Um die uniforme Größe von Molekülen oder Wellenlängen einer gegebenen Art zu beschreiben, müssen die allgemeinen Gleichungen einer einheitlichen Theorie (oder deren Lösungen) eine Konstante enthalten, die mit einer Länge zu identifizieren ist, oder dimensionierte Konstanten, die eine Länge liefern können*. Ohne wenigstens eine derartige Konstante, die durch eine gewählte natürliche Längeneinheit definiert wird, ist es z. B. nicht möglich, die bestimmte Größe eines gegebenen Kristallgitters zu beschreiben, andererseits darf aber eine einheitliche Theorie durch Definition nur eine solche (unabhängige) Konstante enthalten. Diese

* Es wird in einer späteren Arbeit gezeigt werden, daß der explizite Gebrauch einer Universallänge vorzuziehen ist, und daß ähnliche Argumente nicht dazu verwendet werden können, um das Auftreten einer universellen Zeitkonstante in den Gleichungen einer einheitlichen Theorie zu beweisen.

Konstante, die zur Bestimmung von Gleichgewichtszuständen notwendig ist, wird in den dynamischen Gleichungen einer einheitlichen Theorie auftreten.

Durch die Konzentration auf makroskopische Erscheinungen gelang es der theoretischen Physik bis vor dreißig Jahren, den Gebrauch einer Universallänge zu vermeiden. Diese willkürliche Tatsache gestattete die Entwicklung von verschiedenen Ähnlichkeitsprinzipien, die, wenn auch wertvoll in beschränkten Gebieten, nicht exakt gültig sind*. Im Jahre 1900 wies Larmor** darauf hin, daß die Bestimmtheit der Größe von Molekülen für die Dynamik von Bedeutung ist, und obzwar diese weitreichende Beobachtung wenig berücksichtigt wurde, war die Physik seither gezwungen, Formeln zu benutzen, die besondere Längen enthalten.

2. In Newtons und Maxwells Theorien wurden Systeme, die aus schweren Körpern oder elektromagnetischen Feldern bestanden, durch Differentialgleichungen bestimmt, deren Lösungen keine Konstante von den Dimensionen einer Länge enthielten. Durch Veränderung der Längeneinheit könnte jede Lösung als Beschreibung einer unendlichen Reihe von geometrisch ähnlichen, möglichen Systemen verschiedener Größe betrachtet werden, in welchen entsprechende Werte der übrigen nicht geometrischen Größen (Zeiten, Potentiale usw.) homogene algebraische Funktionen einer charakteristischen Länge waren***, die den Umfang des Systems bestimmte. Eine unendliche Reihe möglicher Systeme mit diesen Eigenschaften wird als eine homogene Reihe oder kürzer, eine *H*-Reihe bezeichnet****. Gleichungen, die *H*-Reihen beschreiben, können weder bestimmte Gleichgewichtszustände in endlichen Entfernungen noch bestimmte Wellenlängen liefern.

Die Definition dreier universeller Konstanten g, e und c (Gravitationskonstante, Elektronenladung, Lichtgeschwindigkeit) beruhte auf der

---

* Z. B. in Londons Analyse von Tolmans „Principle of Similitude" (Phys. ZS. **23**, 262, 289, 1922) ist die entscheidende Gleichung (9), S. 292, nie exakt gültig.

** Aether and Matter, S. 189.

*** Das heißt, daß die entsprechenden Werte irgend einer physikalischen Größe in den verschiedenen Systemen sich verhalten wie l^n, wobei l eine das System charakterisierende Länge ist. Nur solche Funktionen gestatten die Definition von dimensionierten Konstanten wie g und e.

**** Das Fehlen von *H*-Reihen bedeutet, daß (wenigstens) eine Länge in den dynamischen Gleichungen auftritt, und vice versa. Newtons rotierende Bahnen bilden keine *H*-Reihen (Principia, Bd. 1, § 9). Ähnliche Systeme, wie sie Newton und andere definierten, bilden nicht notwendigerweise *H*-Reihen, da sie in manchen Fällen geometrisch ähnliche Systeme einschließen, in denen die Zeiten nicht homogene Funktionen der Längen sind.

Existenz von *H*-Reihen. Die Keplerschen Gesetze zeigten die Existenz von *H*-Reihen (nach dem Gesetz: entsprechende Zeiten $t \sim l^{3/2}$) im Solarfeld und gestatteten die Definition einer solaren Gravitationskonstante, die, durch Newton verallgemeinert, zur universellen Konstante wurde, die das Gravitationsfeld um jede gegebene Masse bestimmt. In ähnlicher Weise kann jede Lösung der Maxwellschen Gleichungen als Beschreibung einer *H*-Reihe möglicher Feldverteilungen von veränderlicher Größe betrachtet werden (nach dem Gesetz $t \sim l$); diese Proportionalität gestattet die Definition von c. Ebenso hängt die Messung elektrostatischer Ladung und die Definition der universellen Konstante e von der Annahme der Existenz von *H*-Reihen (nach dem Gesetz $t \sim l^{3/2}$) ab. M und m (Protonenmasse und Elektronenmasse) können ohne die Vorraussetzung von *H*-Reihen definiert werden, weil sie einfache Massenverhältnisse sind (Elektronen- oder Protonenmasse zur gewählten Masseneinheit) und nicht wie g, e oder c von mehr als einer Art physikalischer Größen abhängen.

3. Die spezielle Relativitätstheorie leugnete die Existenz aller *H*-Reihen mit Ausnahme der c definierenden. Wenn c eine maximale Geschwindigkeit darstellt, können die Zeiten in ähnlichen Systemen nicht mehr homogene, algebraische Funktionen der Längen sein, außer daß sie direkt proportional zu den Längen sind*. Es war notwendig, g und e entweder aufzugeben oder neu zu definieren, weil ihre Definition die Existenz anderer *H*-Reihen vorausgesetzt hatte. 1905 postulierte Einstein definitionsmäßig, daß die einzige *H*-Reihe (ein Strahlungsfeld mit $t = l/c$) diese Eigenschaft in allen Koordinatensystemen unabhängig vom Bewegungszustand der Lichtquelle besitzen soll, und erlangte auf diese Weise Einheitstransformationen, die eine neue Definition von e bedeuteten, da sie die Änderung der Masse mit der Geschwindigkeit enthielten und damit die Definiton von m und M modifizierten. 1916 zeigte er, daß die Proportionalität von träger und schwerer Masse und damit g in einer allgemein kovarianten Gravitationstheorie mit genügender Genauigkeit beibehalten werden kann, obzwar auch die letzten noch vorhandenen *H*-Reihen aufgegeben werden und der Wert von c von dem Koordinatensystem, dem Gravitationsfeld und der Fortpflanzungsrichtung abhängig gemacht werden muß.

Die folgenden Beispiele zeigen, wie relativistische Experimente und Theorie auf das Fehlen von *H*-Reihen und das Auftreten von Konstanten mit der Dimension einer Länge hinweisen.

---

* Die zwei Bedingungen $t = A \cdot l^n$ und $v \gtrless c$ für alle l-Werte liefern $n = 1$.

a) Elektronenbewegung in der speziellen Theorie. Die Invarianz gegenüber der Transformation $l' = \lambda . l$, $t' = \lambda^{3/2} . t$ der Gleichungen, welche die H-Reihen von klassischen, aber nicht strahlenden Elektronenbahnen um einen geladenen Kern beschreiben, ist durch die Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit eliminiert. In der speziellen Theorie hängt die geometrische Gestalt solcher Bahnen vom Verhältnis der Größe des Systems zur universellen Länge ab, welche aus den bei der Beschreibung des Systems notwendigen Konstanten erhalten werden kann (e^2/mc^2; oder e^2/Mc^2 für Protonen). Das Vorrücken des Perihels pro Umlauf der relativistischen Ellipsen in der Sommerfeldschen Theorie ist z. B. nicht dasselbe für Bahnen gleicher Exzentrizität, aber verschiedener Größe, sondern hängt von dem Verhältnis der Hauptachse zur Länge e^2/mc^2 ab. Die Bestätigung der (durch Diracs Theorie modifizierten) Sommerfeldschen Feinstruckturformel liefert den Beweis, daß das Atomfeld nicht einmal besondere Glieder von H-Reihen zuläßt.

b) Planetenbewegung in der allgemeinen Theorie. Die relativistische Gleichung für eine Bahn um eine Sonne (bei Vernachlässigung der Planetenmasse):

$$\frac{d^2 u}{d\Phi^2} + u = \frac{m'}{h'^2} + 3 m' u^2$$

(wo $u = \frac{1}{r}$, $r^2 \frac{d\Phi}{ds} = h'$, $m' = \frac{g . \mu}{c^2}$, $\mu =$ Sonnenmasse; die willkürlichen Konstanten h' und m' sind gestrichen, um eine Verwechslung mit den universellen Konstanten h und m zu vermeiden) ist nicht, wie die entsprechende Gleichung für eine Newtonsche Bahn, invariant gegenüber der Transformation $l' = \lambda . l$, $t' = \lambda^{3/2} . t$. Im Falle einer geschlossenen Bahn hängt das Vorrücken des Perihels pro Umlauf von der Größe der Bahn ab, wenn auch aus anderen Gründen als in a), in diesem Falle von dem Verhältnis der Hauptachse zum solaren Gravitationsradius $m' = \frac{g\mu}{c^2}$. Auch die geometrisch ähnlichen Kreisbahnen bilden keine H-Reihe. Die Ablenkung des Lichtes im Solarfeld kann als spezieller Fall einer offenen Bahn angesehen werden. Hier hängt der Ablenkungswinkel von dem Verhältnis der kleinsten Enfernung von der Sonne zum Solarradius m' ab.

Wenn Einsteins modifiziertes Gesetz, $R_{ik} = \lambda . g_{ik}$, verwendet wird, ist auch die Länge $\sqrt{\frac{3}{\lambda}}$, der Krümmungsradius der Welt, vorhanden.

c) Bewegung in irgend einer kovarianten Theorie eines geometrischen Feldes. Kovariante Feldgleichungen, in denen die

Feldgrößen Funktionen der g_{ik} und ihrer Ableitungen sind, können H-Reihen nicht beschreiben, da jede kugel- oder axialsymmetrische Lösung wenigstens eine Integrationskonstante von der Dimension einer Länge enthalten muß. Dies kann analytisch eingesehen werden, weil die g_{ik} als dimensionslose Funktionen von r die Gestalt $f\left(\frac{m'}{r}\right)$ haben müssen, wo m' eine Länge ist. Auch geometrisch ist das evident, da es im nichteuklidischen Raum keine ähnlichen Figuren gibt und die Geometrie einer Figur von dem Verhältnis ihrer Größe zu den Krümmungskomponenten in jedem Punkte abhängt.

Es ist klar, daß, gleichgültig welche Feldgleichung gewählt wird, die quadratische Form für ein kugelsymmetrisches, statisches, umkehrbares Feld, wenn die Abweichung vom euklidischen Raum mit ins unendliche wachsendem r unendlich klein werden soll, bei passender Koordinatenwahl die Gestalt haben muß

$$ds^2 = -\left[1 + f_1\left(\frac{m'}{r}\right)\right] dr^2 - r^2 (d\Theta^2 + \sin^2\Theta\, d\Phi^2) + \left[1 + f_2\left(\frac{m'}{r}\right)\right] dt^2,$$

wo m' eine Länge klein gegen r ist, und f_1 und f_2 verschwinden mit wachsendem r und nur durch die gewählte Feldgleichung zu bestimmen sind. So gibt $R_{ix} = 0$, $f_1 = \frac{m'}{r} = -f_2$, läßt aber m' willkürlich in bezug auf Vorzeichen sowie Größe.

Die Forderung der Kovarianz in einer geometrischen Feldtheorie und die Forderung, daß die Größe von Molekülen beschrieben werden soll, haben diese formale Ähnlichkeit: Beide bedingen das Auftreten von Konstanten von der Dimension einer Länge. Um die aus der Kovarianz folgende (willkürliche) Länge m', in diesem Falle den Gravitationsradius der Sonne, mit jener Universallänge zu verbinden, welche die Größe von Molekülen bestimmt, brauchen wir eine Abschätzung der Zahl der Atome verschiedener Art in der Sonne, eine Theorie der Atommassen und eine Theorie des Verhältnisses zwischen der universellen Gravitationslänge $\frac{gM}{c^2}$ und der Molekularlänge $\frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$.

4. Die drei Universallängen $\frac{gM}{c^2}$, $\frac{e^2}{mc^2}$, $\frac{e^2}{Mc^2}$ sind in den Bewegungsgleichungen von Gravitations- und Elektronensystemen enthalten *,

* Mit Koeffizienten, welche die Verhältnisse der Massen oder Ladungen zu den Fundamentalgrößen M oder e bestimmen.

werden aber nicht zur Beschreibung gemessener Längen verwendet, was Aufgabe der Planckschen Konstante ist. Kombinationen mit h bestimmen die Größe aller meßbaren Längen, die von theoretischer (nicht zufälliger) Bedeutung sind, und h ist nur in Gleichungen nötig, die solche Längen enthalten oder zu deren Berechnung dienen. (Eine Länge ist von theoretischer Bedeutung, wenn sie durch eine bekannte Zahl von Molekülen oder Wellenlängen bestimmt ist.) Die einzige Ausnahme, die schwarze Strahlung, kann als Integral über solche Längen betrachtet werden. So wird h benutzt bei Beschreibung von:

a) Lichtwellenlängen. (Das Maximum der schwarzen Strahlung; Spektrallinien und ihre Intensitäten; Linien mit bestimmten Energien verbunden in photoelektrischen und thermischen Phänomenen; Comptoneffekt usw.) Die hier verwendeten Kombinationen sind $\frac{h}{Mc}$; $\frac{h^3 c}{2\pi^2 m e^4}$; $\frac{h}{mc}$.

b) Elektronenwellenlängen. Die verwendete Kombination ist $\frac{h}{mc}$.

c) Die Größen von Molekülen. (Z. B. die Berechnung des Kernabstandes in H_2*). Die verwendete Kombination ist $\frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$.

Seit 1911 verwenden die Theorien der Atomstruktur ein Coulombpotential um einen Kern. In den klassischen Theorien gestattet ein derartiges Feld H-Reihen und keine Definition bestimmter Längen. Bohr führte h ein, um bestimmte Bahnen zu definieren, und erhielt die Hauptwellenlängen des Wasserstoffspektrums durch Anwendung der Universallänge $\frac{h^3 c}{2\pi^2 m e^4}$ (die Wellenlänge $1/R$). Die Leistung, die alle späteren Quantentheorien des Atoms (von Sommerfeld bis Dirac), welche entweder die Relativitätskorrektion oder den Elektronenspin enthalten, auszeichnet, besteht darin, daß sie einem Coulombpotential eine Methode aufzwangen, um bestimmte Längen zu definieren, die nicht durch die Universallänge $\frac{h^3 c}{2\pi^2 m e^4}$ allein zu erhalten sind, sondern auch von einer der anderen elektronischen Universallängen abhängen. So enthalten die Feinstrukturformeln dieser Theorien außer der Länge

* W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927; Y. Sugiura, ebenda **45**, 484, 1927; L. Pauling, Proc. Roy. Soc. **114**, 209, 1927.

$\frac{h^3 c}{2\pi^2 m e^4}$ auch noch die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante $\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}$. Diese beiden genügen, um die Längen

$$\frac{e^2}{mc^2} \left(\equiv l_1\right); \quad \frac{h}{mc} \left(= \frac{2\pi l_1}{\alpha}\right); \quad \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \left(= \frac{l_1}{\alpha^2}\right); \quad \frac{h^3 c}{2\pi^2 m e^4} \left(= \frac{4\pi l_1}{\alpha^3}\right)$$

zu liefern, von denen nur zwei unabhängig sind. Der konstante Term in Diracs Matrizenoperatoren, der in der Gestalt mc/h ausgedrückt werden kann, ist nötig, um die Werte der zu beschreibenden empirischen Längen in Zentimetern zu normieren, und das Vorhandensein von e in den Gleichungen für das Atomfeld bedingt, daß diese Längen auch von anderen elektronischen Universallängen abhängen können. Die statistische Deutung der Quantenmechanik ändert nichts Wesentliches an diesen Tatsachen.

Schließlich ist zu bemerken, daß interatomische Kräfte (Abstoßung und Kohäsion), wenn dieselben durch eine nicht homogene Funktion von r gegeben sind, z. B. $F = A \cdot r^{-n} - B \cdot r^{-m}$ $(n > m)$, von einer Länge $\left(\frac{A}{B}\right)^{\frac{1}{n-m}}$ abhängen, die bei der Bestimmung der Größe von Molekülen eine Rolle spielt. Dieser Fall bildet eine formale Parallele zu den rotierenden Ellipsen der allgemeinen Relativitätstheorie, welche mit genügender Näherung nach der Newtonschen Theorie mit einem zusammengesetzten Kraftgesetz der Gestalt $\frac{g\mu}{r^2}\left(1 + \frac{6g \cdot \mu}{c^2 r}\right)$ beschrieben werden können (vgl. S. 810, Anm. ****).

5. Die sechs universellen Konstanten liefern vier voneinander abhängige Längen, wie etwa

$$\frac{gM}{c^2}; \quad \frac{e^2}{Mc^2}; \quad \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}; \quad \frac{h^3 c}{2\pi^2 m e^4}$$

$(1{,}2 \cdot 10^{-52}\,\text{cm})$ $(1{,}5 \cdot 10^{-16}\,\text{cm})$ $(5{,}3 \cdot 10^{-9}\,\text{cm})$ $(9{,}1 \cdot 10^{-6}\,\text{cm})$.

In einer einheitlichen Theorie müssen diese vier Längen Funktionen einer fundamentalen Länge sein und es müssen zwischen ihnen drei Beziehungen bestehen, die den nichtdimensionierten Größen $\frac{gMM}{e^2}$, $\frac{hc}{e^2}$*, $\frac{M}{m}$ entsprechen. Obwohl es nicht nötig ist, diese Beziehungen als Längen-

* Einstein wies vermutlich als Erster darauf hin, daß dieselbe Modifikation der Maxwell-Lorentzschen Theorie, die e zur Folge hat, auch h liefern muß. Phys. ZS. **10**, 192, 1909.

verhältnisse aufzufassen (Eddington z. B. erhält einen Wert für $\frac{hc}{2\pi e^2}\left(=\frac{1}{\alpha}\right)$ als Zahl der symmetrischen Glieder in einem quadratischen Schema), könnte dieser Gesichtspunkt sich als wertvoll erweisen.

Die Relativitätstheorie unterminierte die ursprünglichen Definitionen von g und e und ersetzte sie durch Definitionen, die nur mit einer gewissen Approximation Sinn haben, da in starken Feldern die Nichtlinearität zu Zweideutigkeit Anlaß gibt. Gravitation und Elektrizität treten in der Natur immer zusammen auf, und ihre Trennung in der Theorie als zwei exakte, nur formal ähnliche Strukturarten ist wahrscheinlich nicht richtig. Überdies beweisen schon die Quantenphänomene, daß Maxwells Gleichungen nicht exakt gültig sein können, und daß daher auch eine rein formale Vereinigung von Einsteins und Maxwells Gleichungen nicht exakt gültig sein kann. In einer einheitlichen Theorie sind die gravitationalen und elektromagnetischen Terminologien und Formeln als Methoden anzusehen, die nicht über eine gewisse Approximation hinaus gültig sind, um Aspekte eines universellen Vorganges zu beschreiben. Von diesem Standpunkt können e und g nur als Grenzwerte definiert werden, welchen sich gewisse empirische Koeffizienten unter bestimmten Bedingungen nähern. Es kann daher möglich sein, daß die nichtdimensionierten Verhältnisse auch als Werte betrachtet werden müssen, die angenähert werden, wenn gewisse Messungsbedingungen genauer erfüllt sind.

Es wäre möglich, die obigen vier Längen nebst zwei Konstanten von der Dimension einer Zeit und einer Masse an Stelle der sechs universellen Konstanten zu verwenden. So hätte z. B. der Nachdruck, den Larmor auf die Bestimmtheit der Größe der Moleküle legte, dahin führen können, eine Universallänge l anstatt h einzuführen. Allgemeiner, wenn man von der Notwendigkeit einer oder mehrerer Universallängen ausgeht, und c zur Definition einer abhängigen Zeiteinheit benutzt, dann genügen diese universellen Konstanten von den Dimensionen L und L/T zur Bestimmung von Konstanten von den Dimensionen L^2/T (h/m) und L^3/T^2 $(e^2/m,\ gM)$. Von diesem Standpunkt verwandelt sich das Problem des Atomismus von e und h in ein Postulat von der Abhängigkeit aller elementaren Vorgänge von bestimmten Längen.

Diese Transformation ist nicht bloß eine formale, denn erstens ist es (mit der unwesentlichen Ausnahme der schwarzen Strahlung) nur das Vorhandensein bestimmter Längen in der Natur, das dazu zwingt, h zu verwenden, und zweitens hat die Längenmessung eine fundamentale

und einzigartige Stellung in jeder für eine einheitliche Theorie geeigneten Theorie der Messung. Der Erfolg der Relativitätstheorie und die Notwendigkeit ihrer Methoden für eine mit vier Koordinaten operierenden Feldtheorie sind dazu angetan, die Tatsache zu verdunkeln, daß beim Messen von Längen und von Zeiten nicht identische Methoden verwendet werden. Einstein* hat schon darauf hingewiesen, daß uns eine adäquate, theoretische Analyse eines Maßstabes und einer Uhr fehlt. Solange diese Analyse im Zusammenhang mit einer Theorie der Struktur der Materie nicht geliefert wird, ist es nicht möglich, eine Dimensionstheorie, aufgebaut auf dem Raum-Zeit geometrischen Felde, aufzustellen oder den Inhalt dieser Arbeit in der Terminologie der Relativitätstheorie auszudrücken. Die vorliegende Arbeit bietet keinen Beitrag zu diesen Grundproblemen, sie sucht nur Tatsachen explizite aufzuweisen, die wichtig sind für eine Theorie der Struktur von Maßstäben und Uhren mit Hinsicht auf die Rolle, die sie bei der Messung spielen.

* Geometrie und Erfahrung, 1921, S. 8.

Über den Wahrscheinlichkeitsfluß in der Diracschen Erweiterung der Wellenmechanik.

Von W. Alexandrow.

(Eingegangen am 15. Juni 1929.)

Der Wahrscheinlichkeitsfluß scheint in mancher Hinsicht einen Ersatz zu bieten für die in der Wellenmechanik verlorengegangenen Begriffe der Geschwindigkeit und der Bahn der Korpuskeln. — In § 1 werden diese Begriffe für die ebenen Materiewellen (homogene Elektronenstrahlen) eingeführt. Es ist naheliegend, statt der Korpuskelbahnen die Feldlinien des Vektors des Wahrscheinlichkeitsflusses zu benutzen und als Flußgeschwindigkeit das Verhältnis des Betrages des Flußvektors zum Betrag der Wahrscheinlichkeitsdichte zu betrachten; dies führt, auch in der relativistischen Fassung, streng zum de Broglieschen Zusammenhang zwischen der Wellenlänge der Materiewelle und dem Impuls der Korpuskeln. — In § 2 wird der Wahrscheinlichkeitsfluß innerhalb der skalaren oder der zweikomponentigen Wellenmechanik eingeführt; da die relativistische Rechnung viel zu kompliziert ist, ist der Grenzübergang zur unendlichen Lichtgeschwindigkeit nützlich. In § 3 wird dann ein Versuch gemacht, mit Hilfe dieser so eingeführten Begriffe die magnetische Ablenkung der Kathodenstrahlen (homogene Elektronenstrahlen) wellenmechanisch zu deuten. Es gelingt die strenge Lösung des Problems anzugeben. Es ergeben sich die Kreisbahnen und die mechanische Bewegungsgleichung. — In § 4 werden Feldlinien des Wahrscheinlichkeitsflusses („Bahnen") und die Flußgeschwindigkeit im Grundzustand des Wasserstoffatoms und des zweidimensionalen Oszillators untersucht. Für Wasserstoff erhält man Kreise, wobei die Flußgeschwindigkeit gleich der Elektronengeschwindigkeit auf dem ersten Bohrschen Kreis ist.

§ 1. Geschwindigkeit und Bahn der Korpuskeln für ebene Materiewellen in der Diracschen Theorie. Wir gehen von den Diracschen Wellengleichungen aus (zunächst im feldlosen Raume):

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{1}{ic}\frac{\partial \psi_3}{\partial t} + i\frac{\partial \psi_4}{\partial x} + \frac{\partial \psi_4}{\partial y} + i\frac{\partial \psi_3}{\partial z} + \frac{mc}{h}\psi_1 = 0,\\
&\frac{1}{ic}\frac{\partial \psi_4}{\partial t} + i\frac{\partial \psi_3}{\partial x} - \frac{\partial \psi_3}{\partial y} - i\frac{\partial \psi_4}{\partial z} + \frac{mc}{h}\psi_2 = 0,\\
&\frac{1}{ic}\frac{\partial \psi_1}{\partial t} - i\frac{\partial \psi_2}{\partial x} - \frac{\partial \psi_2}{\partial y} - i\frac{\partial \psi_1}{\partial z} + \frac{mc}{h}\psi_3 = 0,\\
&\frac{1}{ic}\frac{\partial \psi_2}{\partial t} - i\frac{\partial \psi_1}{\partial x} + \frac{\partial \psi_1}{\partial y} + i\frac{\partial \psi_2}{\partial z} + \frac{mc}{h}\psi_4 = 0.
\end{aligned}\right\} \quad \text{(I)}$$

Durch Iteration folgt bekanntlich die Wellengleichung:

$$\Delta\psi_k - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \psi_k}{\partial t^2} = \frac{m^2c^2}{h^2}\psi_k, \quad k = 1, 2, 3, 4. \qquad \text{(II)}$$

Die Diracsche Theorie ergibt für die Wahrscheinlichkeitsdichte und die Komponenten des Wahrscheinlichkeitsflusses die Formeln:

$$\left.\begin{aligned} l_0 &= \bar{\psi}_1\psi_1 + \bar{\psi}_2\psi_2 + \bar{\psi}_3\psi_3 + \bar{\psi}_4\psi_4, \\ \frac{l_x}{c} &= (\psi_1\bar{\psi}_2 + \psi_2\bar{\psi}_1) - (\psi_3\bar{\psi}_4 + \psi_4\bar{\psi}_3), \\ \frac{l_y}{c} &= i(\psi_1\bar{\psi}_2 - \psi_2\bar{\psi}_1) - i(\psi_3\bar{\psi}_4 - \psi_4\bar{\psi}_3), \\ \frac{l_z}{c} &= (\psi_1\bar{\psi}_1 - \psi_2\bar{\psi}_2) - (\psi_3\bar{\psi}_3 - \psi_4\bar{\psi}_4). \end{aligned}\right\} \quad \text{(III)}$$

Wir betrachten ebene Materiewellen (homogene Korpuskularstrahlen) von der Form:

$$\psi_k = a_k e^{\frac{i}{\hbar}\left\{c\sqrt{1+\frac{m^2c^2}{h^2}\lambda^2}\,.\,t - x\cos\varphi - y\sin\varphi\right\}}.$$

Die hingeschriebenen Funktionen genügen den Gleichungen (II). Damit sie aber auch den Gleichungen (I) genügen, müssen folgende Beziehungen zwischen den Amplituden gelten:

$$\begin{aligned} a_3\frac{1}{\lambda}\sqrt{1+\frac{m^2c^2}{h^2}\lambda^2} + \frac{1}{\lambda}a_4 e^{-i\varphi} + \frac{mc}{h}a_1 &= 0, \\ a_4\frac{1}{\lambda}\sqrt{1+\frac{m^2c^2}{h^2}\lambda^2} + \frac{1}{\lambda}a_3 e^{i\varphi} + \frac{mc}{h}a_2 &= 0, \\ a_1\frac{1}{\lambda}\sqrt{1+\frac{m^2c^2}{h^2}\lambda^2} - \frac{1}{\lambda}a_2 e^{-i\varphi} + \frac{mc}{h}a_3 &= 0, \\ a_2\frac{1}{\lambda}\sqrt{1+\frac{m^2c^2}{h^2}\lambda^2} - \frac{1}{\lambda}a_1 e^{i\varphi} + \frac{mc}{h}a_4 &= 0. \end{aligned}$$

Die zwei letzten Gleichungen sind Folgerungen der beiden ersten und diese ergeben:

$$\left.\begin{aligned} a_3 &= \frac{h}{mc}\frac{1}{\lambda}\left\{-a_1\sqrt{1+\frac{m^2c^2}{h^2}\lambda^2} + a_2 e^{-i\varphi}\right\}, \\ a_4 &= \frac{h}{mc}\frac{1}{\lambda}\left\{a_1 e^{i\varphi} - a_2\sqrt{1+\frac{m^2c^2}{h^2}\lambda^2}\right\}. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Berechnen wir nun die Wahrscheinlichkeitsdichte und den Wahrscheinlichkeitsfluß nach (III), so ergibt sich nach einigen Vereinfachungen streng:

$$\left.\begin{aligned} l_0 &= \left(\frac{1}{c}\sqrt{1+\frac{m^2c^2}{h^2}\lambda^2}\right)\cdot\frac{h^2}{m^2c}\frac{2}{\lambda^2}\cdot\left\{\sqrt{1+\frac{m^2c^2}{h^2}\lambda^2}(|a_1|^2+|a_2|^2) - (a_1\bar{a}_2 e^{i\varphi} + a_2\bar{a}_1 e^{-i\varphi})\right\}, \\ l_x &= \frac{h^2}{m^2c}\frac{2}{\lambda^2}\left\{\sqrt{1+\frac{m^2c^2}{h^2}\lambda^2}(|a_1|^2+|a_2|^2) - (a_1\bar{a}_2 e^{i\varphi} + a_2\bar{a}_1 e^{-i\varphi})\right\}\cos\varphi, \\ l_y &= \frac{h^2}{m^2c}\frac{2}{\lambda^2}\left\{\sqrt{1+\frac{m^2c^2}{h^2}\lambda^2}(|a_1|^2+|a_2|^2) - (a_1\bar{a}_2 e^{i\varphi} + a_2\bar{a}_1 e^{-i\varphi})\right\}\sin\varphi, \\ l_z &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Daraus ist erstens sofort ersichtlich, daß der Flußvektor normal auf den Phasenebenen $x\cos\varphi + y\sin\varphi = \text{const}$ steht. Nun machen wir folgende naheliegende Hypothese: Als „Bahnen" der Korpuskeln betrachten wir die Feldlinien des Flußvektors; dann sind sie Geraden normal auf den Phasenebenen. Ferner betrachten wir als „Flußgeschwindigkeit" das Verhältnis zwischen dem Betrag des Flußvektors $l = \sqrt{l_x^2 + l_y^2 + l_z^2}$ und der Wahrscheinlichkeitsdichte l_0. Dann ergibt sich in unserem Falle sofort:

$$v = \frac{l}{l_0} = \frac{c}{\sqrt{1 + \frac{m^2 c^2}{h^2}\lambda^2}},$$

und die Auflösung nach λ liefert

$$\lambda = \frac{h}{m v \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \tag{3}$$

also die vollständige relativistische de Broglie-Formel.

Vielleicht springt das Gesagte noch etwas unmittelbarer in die Augen, wenn man in (2) den Grenzübergang $c \to \infty$ zur gewöhnlichen (nicht-relativistischen) Mechanik ausführt; man erhält:

$$\left.\begin{aligned} l_0 &= 2\,(|a_1|^2 + |a_2|^2), \\ l_x &= 2\,(|a_1|^2 + |a_2|^2)\left(\frac{h}{m\lambda}\right)\cdot\cos\varphi, \\ l_y &= 2\,(|a_1|^2 + |a_2|^2)\left(\frac{h}{m\lambda}\right)\cdot\sin\varphi, \\ l_z &= 0, \\ v &= \frac{\sqrt{l_x^2 + l_y^2}}{l_0} = \frac{h}{m\lambda}, \end{aligned}\right\} \tag{2'}$$

also

$$\lambda = \frac{h}{m v}.$$

Die Wellenfunktion ist nach dem Grenzübergang zweikomponentig:

$$a_3 = -a_1, \quad a_4 = -a_2.$$

Dies Ergebnis zeigt, daß es vielleicht der Mühe wert ist, zu untersuchen, ob und inwiefern der Begriff des Wahrscheinlichkeitsflusses einen gewissen Ersatz bieten könnte für die in der

Wellenmechanik verlorengegangenen Begriffe der Bahn und der Geschwindigkeit der Korpuskeln. Da die relativistische Rechnung höchst kompliziert ist, führen wir zunächst durch den Grenzübergang den Begriff des Wahrscheinlichkeitsflusses in die skalare (oder richtiger zweikomponentige) Wellenmechanik ein, indem wir zu $c = \infty$ übergehen.

§ 2. Einführung des Wahrscheinlichkeitsflusses in die skalare (bzw. zweikomponentige) Wellenmechanik. 1. Durch den Grenzübergang $c \to \infty$ gehen wir zur nicht-relativistischen Mechanik über, erhalten aber auch in dieser Theorie aus (III) einen Flußvektor. Zunächst sei der Deutlichkeit halber der Raum feldlos gedacht. Es sei die Bezeichnung

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{2\,m\,E}{h^2}$$

eingeführt. Setzen wir

$$\psi_k = e^{\frac{ic}{\lambda}\sqrt{1+\frac{m^2c^2}{h^2}\lambda^2}\cdot t} \cdot \text{Ortsfunktion}^*,$$

so liefert zunächst (II) die de Broglie-Schrödingersche Wellengleichung

$$\Delta\,\psi_k + \frac{1}{\lambda^2}\,\psi_k = 0.$$

(I) ergibt aber:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{1}{\lambda}\sqrt{1+\frac{m^2c^2}{h^2}\lambda^2}\,\psi_3 + i\frac{\partial\psi_4}{\partial x} + \frac{\partial\psi_4}{\partial y} + i\frac{\partial\psi_3}{\partial z} + \frac{mc}{h}\,\psi_1 = 0,\\
&\frac{1}{\lambda}\sqrt{1+\frac{m^2c^2}{h^2}\lambda^2}\,\psi_4 + i\frac{\partial\psi_3}{\partial x} - \frac{\partial\psi_3}{\partial y} - i\frac{\partial\psi_4}{\partial z} + \frac{mc}{h}\,\psi_2 = 0,\\
&\frac{1}{\lambda}\sqrt{1+\frac{m^2c^2}{h^2}\lambda^2}\,\psi_1 - i\frac{\partial\psi_2}{\partial x} - \frac{\partial\psi_2}{\partial y} - i\frac{\partial\psi_1}{\partial z} + \frac{mc}{h}\,\psi_3 = 0,\\
&\frac{1}{\lambda}\sqrt{1+\frac{m^2c^2}{h^2}\lambda^2}\,\psi_2 - i\frac{\partial\psi_1}{\partial x} + \frac{\partial\psi_1}{\partial y} + i\frac{\partial\psi_2}{\partial z} + \frac{mc}{h}\,\psi_4 = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Durch Grenzübergang $c \to \infty$ ergibt sich zunächst nur:

$$\psi_3 = -\psi_1, \quad \psi_4 = -\psi_2. \tag{5}$$

* Es ist vielleicht schöner, die Substitution $e^{-\frac{ic}{\lambda}\sqrt{1+\frac{m^2c^2}{h^2}}\cdot t}$ zu benutzen. Dann wird, statt (5), $\psi_3 = \psi_1$, $\psi_4 = \psi_2$. Die Komponenten des Flusses und auch ihre Zusätze im elektromagnetischen Feld in (III'), (III'') erhalten entgegengesetzte Vorzeichen; die Wellengleichungen (I'), (I'') bleiben aber in Kraft. Diese Form des Flusses benutzen wir bei der magnetischen Ablenkung in § 3.

Der Fluß würde den Wert Null erhalten. Da aber in (III) noch ein Faktor c enthalten ist, müssen wir weiter entwickeln:

$$\left.\begin{aligned} \psi_3 &= -\psi_1 + \frac{\omega_1}{c} + \frac{\gamma_1}{c^2}, \\ \psi_4 &= -\psi_2 + \frac{\omega_2}{c} + \frac{\gamma_2}{c^2}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Entwickelt man noch $\frac{1}{\lambda}\sqrt{1+\frac{m^2c^2}{h^2}\lambda^2} = \frac{mc}{h} + \frac{1}{2}\frac{h}{mc}\frac{1}{\lambda^2} + \cdots$ und setzt alles in (4) ein, so liefern die beiden letzten Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{m}{h}\gamma_1 &= \frac{h}{2m\lambda^2}\psi_1, \\ -\frac{m}{h}\gamma_2 &= \frac{h}{2m\lambda^2}\psi_2 \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

[man überzeugt sich, daß dies auch in (1) stimmt]. Unter Benutzung dieser Werte liefern darauf die beiden ersten Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} i\frac{\partial\psi_2}{\partial x} + \frac{\partial\psi_2}{\partial y} + i\frac{\partial\psi_1}{\partial z} &= \frac{m}{h}\omega_1, \\ i\frac{\partial\omega_2}{\partial x} + \frac{\partial\omega_2}{\partial y} + i\frac{\partial\omega_1}{\partial z} &= \frac{h}{m\lambda^2}\psi_1, \\ i\frac{\partial\psi_1}{\partial x} - \frac{\partial\psi_1}{\partial y} - i\frac{\partial\psi_2}{\partial z} &= \frac{m}{h}\omega_2, \\ i\frac{\partial\omega_1}{\partial x} - \frac{\partial\omega_1}{\partial y} - i\frac{\partial\omega_2}{\partial z} &= \frac{h}{m\lambda^2}\psi_2. \end{aligned}\right\} \tag{I'}$$

Das sind also die Gleichungen der zweikomponentigen Wellenmechanik die durch Vereinigung sofort die de Broglie-Schrödingersche Wellengleichung

$$\Delta\psi_{1,2} + \frac{1}{\lambda^2}\psi_{1,2} = 0 \tag{II'}$$

liefern, der die beiden Komponenten ψ_1 und ψ_2 der Wellenfunktion genügen müssen.

Zur Berechnung des Grenzwertes des Flußvektors und der Wahrscheinlichkeitsdichte nach (III) genügt es, in (6) nur die Glieder mit ω_1 und ω_2 noch zu berücksichtigen, wobei nach (I'):

$$\left.\begin{aligned} \omega_1 &= \frac{h}{m}\left(i\frac{\partial\psi_2}{\partial x} + \frac{\partial\psi_2}{\partial y} + i\frac{\partial\psi_1}{\partial z}\right), \\ \omega_2 &= \frac{h}{m}\left(i\frac{\partial\psi_1}{\partial x} - \frac{\partial\psi_1}{\partial y} - i\frac{\partial\psi_2}{\partial z}\right) \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

gilt. Nach einiger Rechnung erhält man so:

$$l_0 = 2(\psi_1\bar{\psi}_1 + \psi_2\bar{\psi}_2),$$

$$\left.\begin{aligned} l_x &= \frac{h}{m}\Big\{ i\Big(\bar{\psi}_1\frac{\partial\psi_1}{\partial x} - \psi_1\frac{\partial\bar{\psi}_1}{\partial x}\Big) - \Big(\bar{\psi}_1\frac{\partial\psi_1}{\partial y} + \psi_1\frac{\partial\bar{\psi}_1}{\partial y}\Big) - i\Big(\bar{\psi}_1\frac{\partial\psi_2}{\partial z} - \psi_1\frac{\partial\bar{\psi}_2}{\partial z}\Big) \\ &\quad + i\Big(\bar{\psi}_1\frac{\partial\psi_2}{\partial x} - \psi_2\frac{\partial\bar{\psi}_2}{\partial x}\Big) + \Big(\bar{\psi}_2\frac{\partial\psi_2}{\partial y} + \psi_2\frac{\partial\bar{\psi}_2}{\partial y}\Big) + i\Big(\bar{\psi}_2\frac{\partial\psi_1}{\partial z} - \psi_2\frac{\partial\bar{\psi}_1}{\partial z}\Big)\Big\} \\ l_y &= \frac{h}{m}\Big\{ \Big(\bar{\psi}_1\frac{\partial\psi_1}{\partial x} + \psi_1\frac{\partial\bar{\psi}_1}{\partial x}\Big) + i\Big(\bar{\psi}_1\frac{\partial\psi_1}{\partial y} - \psi_1\frac{\partial\bar{\psi}_1}{\partial y}\Big) - \Big(\bar{\psi}_1\frac{\partial\psi_2}{\partial z} + \psi_1\frac{\partial\bar{\psi}_2}{\partial z}\Big) \\ &\quad - \Big(\bar{\psi}_2\frac{\partial\psi_2}{\partial x} + \psi_2\frac{\partial\bar{\psi}_2}{\partial x}\Big) + i\Big(\bar{\psi}_2\frac{\partial\psi_2}{\partial y} - \psi_2\frac{\partial\bar{\psi}_2}{\partial y}\Big) - \Big(\bar{\psi}_2\frac{\partial\psi_1}{\partial z} + \psi_2\frac{\partial\bar{\psi}_1}{\partial z}\Big)\Big\} \\ l_z &= \frac{h}{m}\Big\{ i\Big(\bar{\psi}_1\frac{\partial\psi_2}{\partial x} - \psi_1\frac{\partial\bar{\psi}_2}{\partial x}\Big) + \Big(\bar{\psi}_1\frac{\partial\psi_2}{\partial y} + \psi_1\frac{\partial\bar{\psi}_2}{\partial y}\Big) + i\Big(\bar{\psi}_1\frac{\partial\psi_1}{\partial z} - \psi_1\frac{\partial\bar{\psi}_1}{\partial z}\Big) \\ &\quad - i\Big(\bar{\psi}_2\frac{\partial\psi_1}{\partial x} - \psi_2\frac{\partial\bar{\psi}_1}{\partial x}\Big) + \Big(\bar{\psi}_2\frac{\partial\psi_1}{\partial y} + \psi_2\frac{\partial\bar{\psi}_1}{\partial y}\Big) + i\Big(\bar{\psi}_2\frac{\partial\psi_2}{\partial z} - \psi_2\frac{\partial\bar{\psi}_2}{\partial z}\Big)\Big\}. \end{aligned}\right\} \quad \text{(III')}$$

Über den Aufbau dieser Tabelle ist zu sagen, daß sie eine Art schiefer Symmetrie zeigt. Die Formeln (2'), § 1 ergeben sich daraus ohne weiteres. Die Kontinuitätsgleichung für diesen Wahrscheinlichkeitsfluß („Materiefluß"):

$$\frac{\partial l_x}{\partial x} + \frac{\partial l_y}{\partial y} + \frac{\partial l_z}{\partial z} = 0$$

lautet:

$$i(\bar{\psi}_1\Delta\psi_1 - \psi_1\Delta\bar{\psi}_1) + i(\bar{\psi}_2\Delta\psi_2 - \psi_2\Delta\bar{\psi}_2) = 0,$$

und ist eine Folgerung der Wellengleichung (II').

In (I'), (II'), (III') haben wir die Gleichungen der zweikomponentigen Wellenmechanik im feldfreien Raume.

2. Nun wollen wir auch noch das elektromagnetische Feld berücksichtigen. Nach der bekannten Vorschrift

$$\frac{\partial}{ic\partial t} \to \frac{\partial}{ic\partial t} + \frac{e\varphi_0}{hc}, \qquad \frac{\partial}{\partial x} \to \frac{\partial}{\partial x} + \frac{ie\varphi_1}{h},$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \to \frac{\partial}{\partial y} + \frac{ie\varphi_2}{h}, \qquad \frac{\partial}{\partial z} \to \frac{\partial}{\partial z} + \frac{ie\varphi_3}{h}$$

(wobei φ_0 das elektrostatische und $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$ das gewöhnliche Vektorpotential ist; die Ladung ist $-e$) erhalten die Gleichungen (I) die Zusätze:

$$+\frac{e\varphi_0}{ch}\psi_3 - \frac{e\varphi_1}{h}\psi_4 + \frac{ie\varphi_2}{h}\psi_4 - \frac{e\varphi_3}{h}\psi_3,$$
$$+\frac{e\varphi_0}{ch}\psi_4 - \frac{e\varphi_1}{h}\psi_3 - \frac{ie\varphi_2}{h}\psi_3 + \frac{e\varphi_3}{h}\psi_4,$$
$$+\frac{e\varphi_0}{ch}\psi_1 + \frac{e\varphi_1}{h}\psi_2 - \frac{ie\varphi_2}{h}\psi_2 + \frac{e\varphi_3}{h}\psi_1,$$
$$+\frac{e\varphi_0}{ch}\psi_2 + \frac{e\varphi_1}{h}\psi_1 - \frac{ie\varphi_2}{h}\psi_1 - \frac{e\varphi_3}{h}\psi_2.$$

Auch die Gleichungen (4) erhalten diese Zusätze und (5) gilt unverändert. Macht man wieder den Ansatz (6), so ergibt sich statt (7):

$$\left.\begin{aligned} -\frac{m}{h}\gamma_1 &= \frac{h}{2m\lambda^2}\psi_1 + \frac{e\varphi_0}{h}\psi_1, \\ -\frac{m}{h}\gamma_1 &= \frac{h}{2m\lambda^2}\psi_2 + \frac{e\varphi_0}{h}\psi_2, \end{aligned}\right\} \tag{7'}$$

und daraufhin

$$\left.\begin{aligned} i\left(\frac{\partial}{\partial x}+\frac{ie\varphi_1}{h}\right)\psi_2+\left(\frac{\partial}{\partial y}+\frac{ie\varphi_2}{h}\right)\psi_2+i\left(\frac{\partial}{\partial z}+\frac{ie\varphi_3}{h}\right)\psi_1 &= \frac{m}{h}\omega_1, \\ i\left(\frac{\partial}{\partial x}+\frac{ie\varphi_1}{h}\right)\omega_2+\left(\frac{\partial}{\partial y}+\frac{ie\varphi_2}{h}\right)\omega_2+i\left(\frac{\partial}{\partial z}+\frac{ie\varphi_3}{h}\right)\omega_1 &= \frac{h}{m}\frac{2m}{h^2}(E+e\varphi_0)\psi_1, \\ i\left(\frac{\partial}{\partial x}+\frac{ie\varphi_1}{h}\right)\psi_1-\left(\frac{\partial}{\partial y}+\frac{ie\varphi_2}{h}\right)\psi_1-i\left(\frac{\partial}{\partial z}+\frac{ie\varphi_3}{h}\right)\psi_2 &= \frac{m}{h}\omega_2, \\ i\left(\frac{\partial}{\partial x}+\frac{ie\varphi_1}{h}\right)\omega_1-\left(\frac{\partial}{\partial y}+\frac{ie\varphi_2}{h}\right)\omega_1-i\left(\frac{\partial}{\partial z}+\frac{ie\varphi_3}{h}\right)\omega_2 &= \frac{h}{m}\frac{2m}{h^2}(E+e\varphi_0)\psi_2. \end{aligned}\right\} \tag{I''}$$

Durch Vereinigung dieser Gleichungen ergibt sich sofort die bekannte Schrödingersche Wellengleichung, aber mit den magnetischen Spingliedern, welche die beiden Funktionen ψ_1 und ψ_2 verkoppeln:

$$\left\{\left(\frac{\partial}{\partial x}+\frac{ie\varphi_1}{h}\right)^2+\left(\frac{\partial}{\partial y}+\frac{ie\varphi_2}{h}\right)^2+\left(\frac{\partial}{\partial z}+\frac{ie\varphi_3}{h}\right)^2\right\}\psi_{1,2}$$
$$-\frac{e}{h}\left\{\psi_{2,1}H_x \mp i\psi_{2,1}H_y \pm \psi_{1,2}H_z\right\}+\frac{2m}{h^2}(E+e\varphi_0)\psi_{1,2}=0. \tag{II''}$$

Um den Fluß zu berechnen, beachten wir, daß ω_1 und ω_2 in (8) jetzt noch Zusätze erhalten:

$$\left.\begin{aligned} \omega_1 &= \cdots + \frac{e}{m}\{-\varphi_3\psi_1 + (i\varphi_2-\varphi_1)\psi_2\}, \\ \omega_2 &= \cdots + \frac{e}{m}\{\varphi_3\psi_2 - (i\varphi_2+\varphi_1)\psi_1\}. \end{aligned}\right\} \tag{8'}$$

Daraus ergibt sich, daß die Komponenten des Wahrscheinlichkeitsflusses in (III') jetzt noch mit folgenden Zusatzgliedern zu versehen sind:

$$\left.\begin{aligned} l_x &= \cdots - 2\frac{e}{m}\varphi_1(\psi_1\bar{\psi}_1 + \psi_2\bar{\psi}_2), \\ l_y &= \cdots - 2\frac{e}{m}\varphi_2(\psi_1\bar{\psi}_1 + \psi_2\bar{\psi}_2), \\ l_z &= \cdots - 2\frac{e}{m}\varphi_3(\psi_1\bar{\psi}_1 + \psi_2\bar{\psi}_2), \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III'')}$$

die Wahrscheinlichkeitsdichte aber bleibt. Auch hier ist die Kontinuitätsgleichung für den Fluß eine Folgerung der Schrödingerschen Gleichung (II''). — In (I''), (II''), (III'') haben wir die Gleichungen der zweikomponentigen Wellenmechanik im elektromagnetischen Felde.

§ 3. Wellenmechanische Deutung der magnetischen Ablenkung der Kathodenstrahlen*. Mit Hilfe der eingeführten Begriffe soll nun hier ein Versuch gemacht werden, die magnetische Ablenkung der positiven oder negativen Korpuskularstrahlen wellenmechanisch zu deuten. Wir betrachten also eine Materiewelle (homogene Korpuskularstrahlen) von der Art des § 1 in einem homogenen Magnetfeld, welches sich aus dem Vektorpotential

$$\varphi_1 = 0, \quad \varphi_2 = -\frac{H}{2}(z + \text{const}), \quad \varphi_3 = \frac{H}{2}(y + \text{const})$$

bestimmt und untersuchen das Verhalten dieser Materiewelle. Bis jetzt war unsere Wellenfunktion zweikomponentig. In der skalaren Wellenmechanik setzt man nun $\psi_1 = \psi_2 = \psi$. Die Funktion ψ genügt dann der Schrödingerschen Wellengleichung (II'') und für den Wahrscheinlichkeitsfluß und die Wahrscheinlichkeitsdichte ergeben sich statt (III'') die Formeln:

$$\left.\begin{aligned} l_0 &= 4\psi\bar{\psi}, \\ -l_x &= \frac{2h}{m} i\left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial x} - \psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x}\right) - 4\frac{e}{m}\varphi_1\psi\bar{\psi}, \\ -l_y &= \frac{2h}{m}\left\{i\left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial y} - \psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial y}\right) - \left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial z} + \psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial z}\right)\right\} - 4\frac{e}{m}\varphi_2\psi\bar{\psi}, \\ -l_z &= \frac{2h}{m}\left\{i\left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial z} - \psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial z}\right) - \left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial y} + \psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial y}\right)\right\} - 4\frac{e}{m}\varphi_3\psi\bar{\psi}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III''')}$$

* Für den § 3 möchte ich auf eine gleichzeitig in den „Annalen der Physik" erscheinende Arbeit hinweisen, in welcher die magnetische Ablenkung streng relativistisch behandelt wird. Daraus ersieht man, daß $\psi_1 = \psi_2 = \psi$ nur eine der möglichen Kopplungen ist (die andere ist $-\psi_2 = \psi_1 = \psi$). Auch wegen des Sinnes der Ablenkung verweise ich darauf.

Dadurch ist die x-Achse ausgezeichnet und wir wählen unser homogenes Magnetfeld in dieser Richtung.

Die Zusätze zum Fluß laut (III‴) sind:

$$\left.\begin{aligned} -l_y &= \quad 2\frac{He}{m} x\,\psi\bar{\psi}, \\ -l_z &= -2\frac{He}{m} y\,\psi\bar{\psi}, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Es bleibt noch, um die Ausdrücke (III‴) zu berechnen, die Schrödingersche Wellengleichung zu lösen, die nach (II″) in unserem Falle lautet:

$$\Delta\psi + \frac{ieH}{h}\left(y\frac{\partial\psi}{\partial z} - z\frac{\partial\psi}{\partial y}\right) - \left(\frac{He}{2h}\right)^2 (y^2+z^2)\,\psi - \frac{eH}{h}\,\psi + \frac{2mE}{h^2}\,\psi = 0. \tag{10}$$

Es fallen sofort Lösungen $\psi = e^{\mp\frac{eH}{2h}\frac{y^2+z^2}{2}}$ auf, die den doppelten Aufspaltungswerten der Elektronenenergie im Magnetfeld (Zeemaneffekt) $E = \pm h\left(\frac{eH}{m}\right)$ entsprechen*. Nun muß die für Elektronenstrahlen (Materiewelle) im Magnetfeld gültige Gleichung (10) für beliebige Werte des Energieparameters $E > 0$ gelöst werden, und zwar muß die Lösung im Endlichen keine Singularität haben und im Unendlichen abklingend sein. Wir geben zunächst die Lösung für negative Ladung $-e$ an, sie lautet:

$$\psi = e^{\frac{k}{2}\lg(y+iz) - \frac{eH}{2h}\cdot\frac{y^2+z^2}{2}}. \tag{11}$$

(Ist die Ladung positiv, so leistet die Funktion $\psi = e^{\frac{k}{2}\lg(y-iz) - \frac{eH}{2h}\frac{y^2+z^2}{2}}$ dasselbe.)

Damit diese Lösung im Endlichen endlich bleibt, muß

$$k \geqq 0 \tag{12}$$

sein. Im Unendlichen strebt die Lösung (11) gegen Null. Zur Bestimmung von k haben wir durch Einsetzen in (10);

$$\frac{2mE}{h^2} = \frac{eH}{h}(k+2);$$

da k beliebig angenommen werden kann, ist auch E beliebig. Für E erhalten wir:

$$E = h\left(\frac{eH}{2m}\right)(k+2). \tag{13}$$

* Die Lichtgeschwindigkeit im Nenner ist hier, wegen der Verwechslungsgefahr, beim Grenzübergang § 2, weggelassen.

Es ist zu bemerken, daß die Forderung der Endlichkeit im Endlichen laut (12) auf die Einschränkung

$$E \geqq h\left(\frac{eH}{m}\right)$$

führt *.

Die Lösung (11) stellt also die Materiewelle dar, die den Korpuskularstrahlen im homogenen Magnetfeld entspricht. (Sie ist streng.) Nun berechnen wir den Wahrscheinlichkeitsfluß und die Wahrscheinlichkeitsdichte nach (III'''). Dabei muß man beachten, daß

$$\frac{\partial \psi}{\partial y} = \left(-\frac{eH}{2h}y + \frac{k}{2}\frac{1}{y+iz}\right)\psi, \quad \frac{\partial \psi}{\partial z} = \left(-\frac{eH}{2h}z + \frac{k}{2}\frac{i}{y+iz}\right)\psi$$

ist. Die Rechnung zeigt nun, daß k ganz herausfällt, und man erhält einfach:

$$\left.\begin{aligned} l_0 &= 4\psi\bar{\psi}, \\ l_x &= 0, \\ l_y &= -4\psi\bar{\psi}\frac{eH}{m}z, \\ l_z &= +4\psi\bar{\psi}\frac{eH}{m}y. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Daraus ist ersichtlich $\left(\frac{dy}{l_y} = \frac{dz}{l_z}\right)$, daß Feldlinien des Vektors des Wahrscheinlichkeitsflusses Kreise in der y-z-Ebene (oder parallel dazu) sind, und zwar mit einem beliebigen Mittelpunkt, da y und z im Vektorpotential noch willkürliche Konstanten enthalten.

Auch der Sinn des Umlaufs ist nach (14) richtig [e ist in (11) positiv]. Nun benutzen wir noch die Definition der Geschwindigkeit von § 1 (die nach vollzogenem Grenzübergang § 2 zunächst wohl nur bei konstanter Geschwindigkeit gilt) und erhalten:

$$v = \frac{\sqrt{l_y^2 + l_z^2}}{l_0} = \frac{eH}{m}\sqrt{y^2 + z^2} = \frac{eH}{m}\cdot r;$$

---

* Die Verzweigung der Lösung (11) hat der absolute Betrag $\psi\bar{\psi}$ nicht. Die angegebene Lösung kann also für $E \geqq h\left(\frac{eH}{m}\right)$ benutzt werden. In der oben erwähnten Arbeit in den „Annalen der Physik" wird gezeigt, wie man durch Benutzung der Kopplung $-\psi_2 = \psi_1 = \psi$ zu einer für alle E gültigen Lösung kommt. Bei der nichtrelativistischen Behandlung erhält man in diesem Falle das mechanische Gesetz in der Form: $\frac{2E}{r} = evH$.

dies kann man auch so schreiben:

$$\frac{mv}{r} = eH,$$

oder

$$\frac{mv^2}{r} = evH, \tag{15}$$

und wir haben die mechanische Bewegungsgleichung vor uns. Es will also scheinen, daß der Begriff des Wahrscheinlichkeitsflusses einen gewissen Ersatz bietet für die in der Wellenmechanik verloren gegangenen Begriffe der Bahn und der Geschwindigkeit.

§ 4. Feldlinien des Wahrscheinlichkeitsflusses und Flußgeschwindigkeit im Grundzustand des Wasserstoffatoms und des zweidimensionalen harmonischen Oszilators. Will man noch weiter die Verwendbarkeit des Flußbegriffes prüfen, so wird man sich fragen, was aus den gequantelten Ellipsen des Wasserstoffatoms in dieser Auffassung werden kann. Wir beachten, daß man in der skalaren Theorie die beiden Komponenten der Wellenfunktion zusammenfallen läßt: $\psi_1 = \psi_2$. Dann ergibt (III'), wenn man nur das elektrostatische Potential annimmt und das Vektorpotential gleich Null setzt [unter Beachtung von (III'')]:

$$\left.\begin{aligned} l_0 &= 4\psi\bar{\psi}, \\ l_x &= \frac{2h}{m} i\left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial x} - \psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x}\right), \\ l_y &= \frac{2h}{m}\left\{i\left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial y} - \psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial y}\right) - \left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial z} + \psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial z}\right)\right\}, \\ l_z &= \frac{2h}{m}\left\{i\left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial z} - \psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial z}\right) + \left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial y} + \psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial y}\right)\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{III'''}$$

Ist die Wellenfunktion ψ außerdem reell, so wird daraus schließlich:

$$\left.\begin{aligned} l_0 &= 4\psi^2, \\ l_x &= 0, \\ l_z &= -\frac{4h}{m}\psi\frac{\partial\psi}{\partial z}, \\ l_z &= \frac{4h}{m}\psi\frac{\partial\psi}{\partial y}. \end{aligned}\right\} \tag{III''''}$$

Dies ist wohl nur so möglich, daß eine ausgezeichnete Ebene existiert, die hier als y-z-Ebene erscheint; oder aber ist ψ kugelsymmetrisch, wobei

dann alle Ebenen durch das Symmetriezentrum als solche mögliche y-z-Ebenen aufgefaßt werden können. In diesen Fällen sind die Flußlinien

$$\frac{dy}{-\frac{\partial\psi}{\partial z}} = \frac{dz}{\frac{\partial\psi}{\partial y}}$$

einfach

$$\left.\begin{aligned} \psi &= \text{const} \\ \text{und die Flußgeschwindigkeit:} \quad v &= \frac{h}{m}\frac{|\operatorname{grad}\psi|}{|\psi|}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Die Wellenfunktion im Grundzustand des Wasserstoffatoms ist in der skalaren Wellenmechanik reell und proportional:

$$e^{-\frac{m e^2}{h^2}\cdot r}.$$

Die Flußlinien $\psi = \text{const}$ sind also Kreise und die Flußgeschwindigkeit

$$v = \frac{h}{m}\frac{m e^2}{h^2} = \frac{e^2}{h}. \tag{17}$$

Das ist aber, abgesehen von dem hier anders festgesetzten Normierungsfaktor 2π, gerade die Geschwindigkeit des Elektrons auf dem ersten Bohrschen Kreis. Berechnet man daraus den Radius entsprechend der Energiestufe des Grundzustandes, so ergibt sich selbstverständlich der erste Bohrsche Radius. Für den zweidimensionalen harmonischen Oszillator haben wir als Grundzustand

$$\psi = e^{-\frac{m\omega}{h}\cdot\frac{x^2+y^2}{2}}.$$

Die Flußlinien $\psi = \text{const}$ sind wieder Kreise (wir haben hier die obige ausgezeichnete Ebene nicht mit y-z, sondern mit x-y bezeichnet). Die Flußgeschwindigkeit ist

$$v = \frac{h}{m}\frac{m\omega}{h}\sqrt{x^2+y^2} = r\omega.$$

Auch hier kann man den Radius entsprechend der Energiestufe berechnen.

Zürich, den 14. Juni 1929.

Die Hyperbelbahnen der α-Strahlenteilchen im Rutherfordschen Versuch nach der erweiterten Wellenmechanik.

Von **W. Alexandrow** in Zürich.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Juli 1929.)

1. In der vorhergehenden Arbeit des Verfassers in dieser Zeitschrift* ist die Auffassung ausgesprochen, daß die Feldlinien des Wahrscheinlichkeitsflusses der Materiewelle das sind, was uns als Bahnen der Korpuskeln geläufig ist; es wird nun nach den dort gegebenen Formeln die Streuung der α-Teilchen, einer ebenen Materiewelle mit positiver Ladung durch das Zentralfeld eines Atomkerns berechnet; es ergeben sich die bekannten Hyperbelbahnen mit richtiger Streuung. Die dabei verwendete Integrationsmethode ist identisch mit der kürzlich vom Verfasser gegebenen rein elektrodynamischen Ableitung der Einsteinschen Strahlenablenkung im Gravitationsfeld und ist wie diese approximativ. — 2. Es wird die Erweiterung der in der vorigen Arbeit gegebenen wellenmechanischen Definition der Geschwindigkeit der Korpuskeln (Flußgeschwindigkeit = Verhältnis zwischen dem Betrag des Wahrscheinlichkeitsflusses und der Wahrscheinlichkeitsdichte) vorgenommen, indem in einer durch hydrodynamische Betrachtungen nahegelegten Weise der Begriff der Beschleunigung der Korpuskeln eingeführt wird; dieser wird zunächst im Falle des Grundzustandes des Wasserstoffatoms geprüft. — 3. Auf Grund dieser letzten Definition wird gezeigt, daß für die Hyperbelbahnen der α-Teilchen (= Flußlinien der entsprechenden positiven Materiewelle) im Zentralfeld eines Atomkerns das Coulombsche Abstoßungsgesetz sich richtig ergibt.**

1. Bei Abwesenheit des magnetischen Feldes und unter Gleichsetzung der beiden Komponenten der Wellenfunktion $\psi_1 = \psi_2 = \psi$ sind in der vorhergehenden Arbeit folgende Ausdrücke für die Komponenten des Wahrscheinlichkeitsflusses und die Wahrscheinlichkeitsdichte aufgestellt worden:

$$\left.\begin{aligned} l_0 &= 4\psi\bar{\psi}, \\ l_x &= \frac{2h}{m} i\left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial x} - \psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x}\right), \\ l_y &= \frac{2h}{m}\left\{i\left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial y} - \psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial y}\right) - \left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial z} + \psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial z}\right)\right\}, \\ l_z &= \frac{2h}{m}\left\{i\left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial z} - \psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial z}\right) + \left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial y} + \psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial y}\right)\right\}. \end{aligned}\right\} \quad \text{(I)}$$

* Vergleiche auch eine gleichzeitig erscheinende Arbeit des Verfassers in den Ann. d. Phys.

** Phys. ZS. (im Erscheinen).

Die Wellenfunktion ψ genügt der Schrödingerschen Wellengleichung

$$\Delta\psi + \frac{2m}{h^2}(E - V)\psi = 0. \tag{II}$$

Betrachtet man positiv geladene Korpuskeln mit der Ladung e (also in der Sprache der Wellenmechanik eine ebene Materiewelle mit positiver Ladung) im Zentralfeld eines Atomkerns mit der Ladung e_0, so lautet (II), wenn wir noch die Abkürzung

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{2mE}{h^2}$$

benutzen,

$$\Delta\psi + \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{2mee_0}{h^2}\cdot\frac{1}{r}\right)\psi = 0. \tag{1}$$

Diese Gleichung haben wir für beliebige Werte des Energieparameters zu lösen (oder für beliebige λ) und zwar müssen wir diejenige Lösung dieser Gleichung suchen, die für $z = +\infty$ in die in der negativen z-Richtung fortschreitende ebene Materiewelle übergeht. Wir denken uns also die positiven Korpuskeln als eine solche ebene Materiewelle aus $z = +\infty$ in der negativen Richtung im Felde des im Nullpunkt befindlichen Atomkerns fortschreiten und untersuchen ihr Verhalten. Dabei untersuchen wir die Welle nur ziemlich weit vom Kern, also mit derjenigen Annäherung, mit welcher man die Glieder von der Ordnung $\frac{mee_0}{h^2}\cdot\frac{1}{r^2}$ und höhere vernachlässigen kann†.

Beachtet man, daß wir hier diejenigen Formeln der vorigen Arbeit benutzen, bei welchen der Grenzübergang $c \to \infty$ durch Substitution $e^{+\frac{i}{\lambda}c\sqrt{1+\frac{m^2c^2}{h^2}\lambda^2}\cdot t}$. Ortsfunktion bewerkstelligt worden ist, so müssen wir, um im Unendlichen auf die in der negativen z-Richtung fortschreitende ebene Welle zu kommen, zunächst die Substitution

$$\psi = e^{\frac{i}{\lambda}z}\cdot\psi^* \tag{2}$$

versuchen. Wir erhalten

$$\Delta\psi^* + \frac{2i}{\lambda}\frac{\partial\psi^*}{\partial z} - \frac{2mee_0}{h^2}\cdot\frac{1}{r}\psi^* = 0,$$

† Das ist vielleicht schon aus dem Grunde zulässig, als das Coulombsche Feld nicht in beliebiger Nähe des Kerns herrscht. — Die Rechnung hat dann eine große Ähnlichkeit mit der bei der rein elektrodynamischen Ableitung der Einsteinschen Strahlenablenkung im Gravitationsfeld (siehe Phys. ZS., l. c.).

oder da $\Delta\psi^*$ in unserem Sinne von höherer Ordnung ist:

$$\frac{\partial\psi^*}{\partial z} = -i\lambda\frac{mee_0}{h^2}\cdot\frac{1}{r}\psi^*.$$

Diese Gleichung kann man durch Trennung der Variablen lösen und man erhält

$$\psi^* = e^{-i\frac{mee_0}{h^2}\lambda\lg(z+r)},$$

und somit nach (2)

$$\psi = e^{\frac{i}{\lambda}\left\{z-\frac{mee_0}{h^2}\lambda^2\lg(z+r)\right\}}. \tag{3}$$

Nun berechnen wir nach (I) die Komponenten des Wahrscheinlichkeitsflusses. Man sieht vor allem, daß die beiden Zusatzglieder in den geschweiften Klammern an zweiter Stelle verschwinden. Ferner ist

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = -i\frac{mee_0\lambda}{h^2}\cdot\frac{x}{r}\cdot\frac{1}{z+r}\cdot\psi,$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial y} = -i\frac{mee_0\lambda}{h^2}\cdot\frac{y}{r}\cdot\frac{1}{z+r}\cdot\psi,$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial z} = \left(\frac{i}{\lambda}-i\frac{mee_0\lambda}{h^2}\cdot\frac{1}{r}\right)\cdot\psi\,\dagger.$$

Somit ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} l_0 &= 4\psi\bar{\psi},\\ l_x &= 4\psi\bar{\psi}\frac{ee_0\lambda}{h}\frac{x}{r}\frac{1}{z+r},\\ l_y &= 4\psi\bar{\psi}\frac{ee_0\lambda}{h}\frac{y}{r}\frac{1}{z+r},\\ l_z &= 4\psi\bar{\psi}\left\{-\frac{h}{m\lambda}+\frac{ee_0\lambda}{h}\cdot\frac{1}{r}\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Aus diesen Ausdrücken folgt, daß die Projektionen der Feldlinien des Wahrscheinlichkeitsflusses auf die x–y-Ebene Gerade durch den Nullpunkt sind; wir haben also Rotationssymmetrie und können uns auf die y–z-Ebene beschränken. Zur Bestimmung der Flußlinien hat man dann die Differentialgleichung

$$\frac{dy}{l_y} = \frac{dz}{l_z}$$

† Mit Hilfe dieser Formeln kann man sofort verifizieren, daß (3) in unserer Näherung die erwünschte Lösung von (1) ist.

oder $\left(\text{wegen } \frac{1}{\lambda^2} = \frac{2mE}{h^2}\right)$:

$$\frac{dy}{dz} = -\frac{ee_0}{2E}\frac{y}{r}\cdot\frac{1}{z+r} + \text{höhere Glieder.} \tag{5}$$

Nun benutzen wir die Identität

$$-\frac{ee_0}{2E}\frac{y}{r(z+r)} = \frac{d}{dz}\left\{\frac{ee_0}{2E}\frac{y}{z+r}\right\} - \frac{dy}{dz}\cdot\left\{\frac{ee_0}{2E}\frac{1}{z+r} - \frac{ee_0}{2E}\frac{y^2}{r(z+r)^2}\right\};$$

die linke Seite ist auf Grund der Differentialgleichung gleich $\frac{dy}{dz}$, so daß unter Vernachlässigung höherer Glieder die Beziehung

$$\frac{dy}{dz} = \frac{d}{dz}\left\{\frac{ee_0}{2E}\cdot\frac{y}{z+r}\right\} \tag{5'}$$

bleibt. Diese kann sofort integriert werden; bezeichnet man die Integrationskonstante mit R, so ergibt sich

$$\frac{ee_0}{2E}\cdot\frac{y}{y-R} = z + \sqrt{y^2+z^2}.$$

Bei der Quadrierung dieser Gleichung ist zu beachten, daß die rechte Seite positiv bleibt, also auch y positiv und größer als R bleiben muß. Man erhält

$$\frac{ee_0}{E}\cdot z = y\left\{\left(\frac{ee_0}{2E}\right)^2\frac{1}{y-R} - (y-R)\right\}; \tag{6'}$$

hier kann man $\left(\frac{ee_0}{2E}\right)^2$ nicht vernachlässigen, da wir diese Lösung nur so lange benutzen können, als $y-R$ von der Größenordnung $\frac{ee_0}{E}$ ist. Denn es ist folgende ganz wesentliche Bemerkung zu machen. Die Lösung (3) und die damit zusammenhängenden Vernachlässigungen von $\Delta\psi^*$, ferner in (5) und (5'), kann man nur gelten lassen, solange $z+r = z+\sqrt{y^2+z^2}$ groß ist. Nun bleibt bei uns y größer als R; ferner ist offenbar $\frac{y}{z}$ von der Größenordnung $\frac{ee_0}{E}$ [gemäß (6')]; für **große negative** z ist aber

$$z + \sqrt{y^2+z^2} = -|z| + |z|\left(1+\left(\frac{y}{z}\right)^2\right)^{1/2} \sim \left(\frac{ee_0}{E}\right)^2|z|$$

klein im Vergleich mit $|z|$ und r, und deshalb auch $\frac{1}{z+r}$ nicht von gleicher Kleinheit wie $1/r$. Unsere Lösung können wir nicht bis $z = -\infty$ benutzen, sondern nur solange $y - R$ von der Größenordnung $\frac{ee_0}{E}$ ist*. Unter dieser Bedingung wird aus (6'), indem man $y \sim R$ setzt:

$$\frac{ee_0}{E} z = R \left\{ \left(\frac{ee_0}{2E}\right)^2 \frac{1}{y-R} - (y-R) \right\}. \tag{6}$$

Durch Verschiebung des Koordinatensystems $y - R = \eta$ erhält man

$$\frac{ee_0}{ER} z\eta + \eta^2 = \left(\frac{ee_0}{2E}\right)^2. \tag{7}$$

Das ist aber eine Hyperbel mit den Asymptoten

$$\eta = 0 \qquad \text{und} \qquad \frac{\eta}{z} = -\frac{ee_0}{E} \cdot \frac{1}{R} \text{ (siehe Figur).}$$

Dabei ist für $z = +\infty$, $y \sim R$; R bedeutet also den Abstand, in welchem die Flußlinie (α-Korpuskel) am Kern vorbeigeht. Somit sind die Feldlinien des Wahrscheinlichkeitsflusses Hyperbeln, die sich vom Kern abwenden, und der Streuwinkel ist, als Asymptotenwinkel:

$$\varphi = \frac{ee_0}{E} \cdot \frac{1}{R}.$$

Die Materiewelle geht also genau so am Kern vorbei, wie wir es von den α-Strahlen wissen.

Als Geschwindigkeit der Korpuskeln haben wir früher

$$v = \frac{\sqrt{l_x^2 + l_y^2 + l_z^2}}{l_0}$$

definiert. Da diese nicht konstant ist, würde es wenig Interesse haben, sie als Funktion des Ortes zu berechnen. Vielmehr müssen wir es versuchen, den Begriff der Beschleunigung wellenmechanisch zu fassen.

---

* Vgl. auch Phys. ZS., l. c. Der mathematische Grund, warum die Lösung (3) nicht für große negative z gilt, ist klar: dort liegt ja das Gebiet, wo die immer schwächer gekrümmten Hyperbeln sich zu überschneiden beginnen, was mathematisch eine schwierige Singularität bedeutet.

2. Hält man sich, wie überall, wo der Flußbegriff vorkommt, an die hydrodynamischen Vorstellungen, so wird man geneigt sein, als Komponenten der Beschleunigung der Korpuskeln die Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} p_x &= \frac{\partial v_x}{\partial x} v_x + \frac{\partial v_x}{\partial y} v_y + \frac{\partial v_x}{\partial z} v_z, \\ p_y &= \frac{\partial v_y}{\partial x} v_x + \frac{\partial v_y}{\partial y} v_y + \frac{\partial v_y}{\partial z} v_z, \\ p_z &= \frac{\partial v_z}{\partial x} v_x + \frac{\partial v_z}{\partial y} v_y + \frac{\partial v_z}{\partial z} v_z \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

einzuführen; dabei sind nach dem vorigen

$$v_x = \frac{l_x}{l_0}, \qquad v_y = \frac{l_y}{l_0}, \qquad v_z = \frac{l_z}{l_0}$$

Komponenten der Geschwindigkeit.

Wir wollen zunächst diesen Begriff der Fließbeschleunigung am Beispiel des Grundzustandes des H-Atoms prüfen.

Ist die Wellenfunktion reell, so haben wir nach der vorhergehenden Untersuchung in einer ausgezeichneten y–z-Ebene nach (I) die Formeln

$$\left.\begin{aligned} l_0 &= 4\psi^2, \\ l_x &= 0, \\ l_y &= -\frac{4h}{m}\psi\frac{\partial\psi}{\partial z}, \\ l_z &= \frac{4h}{m}\psi\frac{\partial\psi}{\partial y}; \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

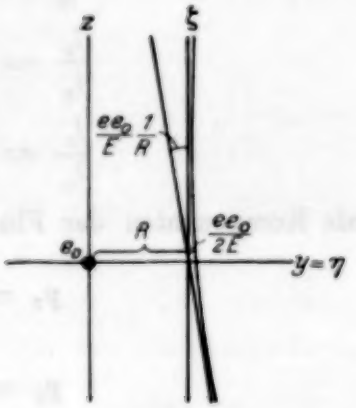


Fig. 1.

die Flußlinien sind $\psi = \text{const}$. Setzt man $u = \lg\psi$, so ergibt sich für die Komponenten der Geschwindigkeit:

$$v_y = -\frac{h}{m}\frac{\partial u}{\partial z},$$

$$v_z = \frac{h}{m}\frac{\partial u}{\partial y};$$

und für die Beschleunigungskomponenten:

$$p_y = \left(\frac{h}{m}\right)^2\left\{\frac{\partial^2 u}{\partial y\,\partial z}\cdot\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\cdot\frac{\partial u}{\partial y}\right\},$$

$$p_z = \left(\frac{h}{m}\right)^2\left\{\frac{\partial^2 u}{\partial y\,\partial z}\cdot\frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\cdot\frac{\partial u}{\partial z}\right\}.$$

Im Grundzustand des H-Atoms ist $\psi = e^{-\frac{m e^2}{h^2} \cdot r}$, $u = -\frac{m e^2}{h^2} \cdot r$. Flußlinien des Wahrscheinlichkeitsflusses, $u = \text{const}$, sind Kreise; die Geschwindigkeit $v = \frac{e^2}{h} =$ Geschwindigkeit auf dem ersten Bohrschen Kreis; schließlich ergibt sich für die Komponenten der Beschleunigung:

$$p_y = \frac{v^2}{r}\left(-\frac{y}{r}\right),$$

$$p_z = \frac{v^2}{r}\left(-\frac{z}{r}\right),$$

entsprechend einer Kreisbewegung.

3. Nun sind wir auch in der Lage, die Komponenten der Geschwindigkeit und der Beschleunigung für die Hyperbelflußlinien der α-Strahlenwellen zu berechnen. Als Komponenten der Flußgeschwindigkeit haben wir nach (4):

$$\left.\begin{aligned} \frac{l_x}{l_0} = v_x &= \frac{e e_0 \lambda}{h} \frac{x}{r} \frac{1}{z+r}, \\ \frac{l_y}{l_0} = v_y &= \frac{e e_0 \lambda}{h} \frac{y}{r} \frac{1}{z+r}, \\ \frac{l_z}{l_0} = v_z &= -\frac{h}{m\lambda} + \frac{e e_0 \lambda}{h} \cdot \frac{1}{r}\text{*}; \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

als Komponenten der Flußbeschleunigung nach (8) in unserer Näherung:

$$p_x = \frac{\partial v_x}{\partial z} v_z = -\frac{h}{m\lambda} \cdot \frac{\partial v_x}{\partial z},$$

$$p_y = \frac{\partial v_y}{\partial z} \cdot v_z = -\frac{h}{m\lambda} \cdot \frac{\partial v_y}{\partial z},$$

$$p_z = \frac{\partial v_z}{\partial z} v_z = -\frac{h}{m\lambda} \frac{\partial v_z}{\partial z};$$

somit nach (10):

$$p_x = \frac{1}{m} \frac{e e_0}{r^2} \cdot \frac{x}{r},$$

$$p_y = \frac{1}{m} \frac{e e_0}{r^2} \cdot \frac{y}{r},$$

$$p_z = \frac{1}{m} \frac{e e_0}{r^2} \cdot \frac{z}{r},$$

---

* Für $r = \infty$, $z = +\infty$ haben wir $v = +\frac{h}{m\lambda}$, also die de Broglie-Formel $\lambda = +\frac{h}{mv}$ für die Wellenlänge ($v_z = -\frac{h}{m\lambda}$ infolge Bewegung in der negativen Richtung).

oder

$$\left.\begin{aligned} m p_x &= \frac{e e_0}{r^2} \cdot \frac{x}{r}, \\ m p_y &= \frac{e e_0}{r^2} \cdot \frac{y}{r}, \\ m p_z &= \frac{e e_0}{r^2} \cdot \frac{z}{r}, \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Somit ergibt sich das Coulombsche Abstoßungsgesetz und auch das Newtonsche Bewegungsgesetz für unsere Hyperbelflußlinien der Materiewelle.

Über den Zusammenhang zwischen der Einsteinschen Theorie des Fernparallelismus und der fünfdimensionalen Feldtheorie.

Von **Heinrich Mandel** in Leningrad (Petersburg).

(Eingegangen am 14. Juni 1929.)

Beim Übergang von der Riemannschen fünfdimensionalen Übertragungsformel (im zylindrischen R_5) zur vierdimensionalen [in der $(X_1 - X_4)$-Pseudoprojektion] erhält man eine nichtsymmetrische vierdimensionale Übertragung, die mit der Einsteinschen* nichtsymmetrischen Übertragung identifiziert werden kann. Es folgen dann daraus die richtigen Gravitationsgleichungen.

1. In einigen jüngst erschienenen Arbeiten* versucht Einstein von einem neuen Standpunkt aus, welchen wir kurz als „Theorie des Fernparallelismus" bezeichnen werden, die Feldgesetze der Gravitation und des Elektromagnetismus abzuleiten.

Für die Theorie des Fernparallelismus sind folgende zwei Hypothesen charakteristisch:

a) Die in Betracht kommende Geometrie der Raum–Zeit-Mannigfaltigkeit wird durch das Übertragungsgesetz

$$d x^\nu \triangle_\nu A^i = d A^i + \triangle^i_{\cdot \mu} A^\mu d x^\nu \tag{1}$$

bestimmt, wobei die Koeffizienten $\triangle^i_{\cdot kl}$ sich durch ein Vierbeinfeld (Orthogonalnetz von vier Kongruenzen) $\underset{j}{X^i}$, $j = 1 \ldots 4$, folgendermaßen ausdrücken lassen:

$$\triangle^i_{\cdot kl} = \underset{\varrho}{X^i} \partial_k \underset{\varrho}{X_l}. \tag{2}$$

b) Der Riemannsche Tensor dieser (nicht Riemannschen) Geometrie verschwindet.

Die Koeffizienten $\triangle^i_{\cdot kl}$ können nach (2) durch die Tensoren $g_{ik} = \underset{\varrho}{X_i}\,\underset{\varrho}{X_k}$ und $A^i_{\cdot kl} = \triangle^i_{\cdot [kl]}$ ausgedrückt werden:

$$\triangle^i_{\cdot kl} = \left\{ {kl \atop i} \right\} + S^i_{\cdot kl} + 2 A_k{}^i_{\cdot l}. \tag{3}$$

Hier ist der vollständig antisymmetrische Tensor

$$S_{ikl} = 3 A_{[ikl]}. \tag{4}$$

---

* A. Einstein, Berl. Ber. 1928, S. 217 und 224; ebenda 1929, S. 2 und 156. Für die liebenswürdige Zusendung der Korrektur der letzten Arbeit möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. A. Einstein meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Wir führen den in seinen beiden letzten Indizes antisymmetrischen Tensor

$$F_{ikl} = S_{kil} + 2\,\Lambda_{ikl} \tag{5}$$

ein und können dann die Übertragung (1) wie folgt umschreiben:

$$d\,x^\nu \triangle_\nu A^i = d\,A^i + \left(\left\{{\mu\,\nu \atop i}\right\} + F_{\mu\,.\,\nu}^{\,.\,i}\right) A^\mu\, d\,x^\nu. \tag{1 a}$$

2. Erfährt ein Vektor eine Parallelverschiebung immer in seiner eigenen Richtung

$$A^\nu \triangle_\nu A^i = 0, \tag{6}$$

so beschreibt er eine Linie konstanter Richtung oder eine geodätische Linie, die also der Differentialgleichung

$$\ddot{x}^i + \left\{{\mu\,\nu \atop i}\right\} \dot{x}^\mu \dot{x}^\nu + F_{\mu\,.\,\nu}^{\,.\,i}\, \dot{x}^\mu \dot{x}^\nu = 0 \tag{7}$$

genügen muß. Diese Linien unterscheiden sich also von den kürzesten Linien, welche Lösungen des Variationsproblems

$$\delta \int \sqrt{g_{\mu\,\nu}\, \dot{x}^\mu \dot{x}^\nu}\; d\,s = 0 \tag{8}$$

sind und der Differentialgleichung

$$\ddot{x}^i + \left\{{\mu\,\nu \atop i}\right\} \dot{x}^\mu \dot{x}^\nu = 0 \tag{9}$$

genügen.

Es scheint uns sehr bemerkenswert, daß auch in dieser vierdimensionalen Theorie ebenso wie in der fünfdimensionalen ein Trivektorfeld S_{ikl} vorkommt, welches hier aus den Bewegungsgleichungen (7) ausfällt, aber vielleicht für die Erklärung der Interferenzeigenschaften der Materie von Nutzen sein könnte.

Ein Vergleich der Gleichungen (7) mit den Bewegungsgleichungen eines geladenen Körpers zeigt, daß man im letzten Gliede

$$F_{\mu\,.\,k}^{\,.\,i}\, \dot{x}^\mu = 2\,\frac{e}{m}\, \mathfrak{M}^i_{.\,k} \tag{10}$$

zu setzen hat, wobei $2\,\mathfrak{M}_{ik}$ den Tensor des elektromagnetischen Feldes darstellt. Trotz grundsätzlicher Schwierigkeiten, die auf diesem Wege liegen, müssen wir eingestehen, daß diese Deutung des elektromagnetischen Feldes uns richtiger erscheint, als diejenige welche den Vektor $\Lambda^{\mu\,i}_{\,.\,.\,\mu}$ als Viererpotential annimmt.

3. An einer anderen Stelle* zeigten wir, welche vierdimensionale geometrische Betrachtung der fünfdimensionalen (bei Hinzufügen der Zylindrizitätsbedingung) physikalisch äquivalent ist. Wir wollen hier das dortige Verfahren etwas ausführlicher wiederholen, um bessere Anschaulichkeit zu gewinnen.

---

* Vgl. ZS. f. Phys. **45**, 306, 1927 und **49**, 698, 1928. Wir bedienen uns hier im folgenden auch der fünfdimensionalen Schreibweise jener Arbeiten.

Nach dem Grundgedanken der fünfdimensionalen Theorie ist die Gesamtheit der ∞^4 Weltpunkte nicht als Gesamtheit der ∞^4 Punkte einer Hyperfläche im R_5, sondern als Gesamtheit der ∞^4 Linien (der Kongruenz $\overset{5}{X}{}^i$) im zylindrischen R_5 aufzufassen.

Als Raum–Zeit-Intervall ist also nicht der Abstand zweier Punkte im R_5, sondern immer nur der Abstand zwischen zwei Linien der Kongruenz $\overset{5}{X}{}^i$ anzunehmen, d. h. eine zu den Linien $\overset{5}{X}{}^i$ senkrechte Projektion des Linienelements dx^i $(i = 1 \ldots 5)$*:

$$(\delta^i_\nu - \overset{5}{X}{}^i \overset{5}{X}_\nu)\, dx^\nu, \tag{11}$$

woraus folgt:

$$d\tau^2 = (\gamma_{\mu\sigma} - \overset{5}{X}_\mu \overset{5}{X}_\sigma)(\delta^\sigma_\nu - \overset{5}{X}{}^\sigma \overset{5}{X}_\nu)\, dx^\mu\, dx^\nu. \tag{12}$$

Das Vorhandensein des elektromagnetischen Feldes $\nabla_{[i} \overset{5}{X}_{k]} \neq 0$ sagt aus, daß in unserem R_5 keine zu $\overset{5}{X}{}^i$ normalen Hyperflächen existieren, welche als Koordinatenhyperflächen $(x^5 = \text{const})$ dienen könnten; wir können deswegen nicht

$$g_{ik} = \gamma_{ik} - \overset{5}{X}_i \overset{5}{X}_k$$

als Fundamentaltensor solch einer Hyperfläche im R_5 auffassen, vielmehr läßt sich aber immer in jedem Punkte des R_5 das lokale Vierbein $\overset{1}{X}{}^i, \overset{2}{X}{}^i, \overset{3}{X}{}^i, \overset{4}{X}{}^i$, senkrecht zu $\overset{5}{X}{}^i$ richten, und dann folgt

$$g_{ik} = \sum_{\varrho=1}^{4} \overset{\varrho}{X}_i \overset{\varrho}{X}_k.$$

Es muß also auch jedes Vektorfeld A^i im R_5 [ebenso wie der Vektor dx^i in (11)] auf das Feld der lokalen Vierbeine, welches wir kurz als $(\overset{1}{X} - \overset{4}{X})$-Pseudoprojektion bezeichnen, projiziert werden.

Somit ersieht man, daß die Tensoralgebra der $(\overset{1}{X} - \overset{4}{X})$-Pseudoprojektion eine gewöhnliche vierdimensionale ist, mit $g_{ik} = \sum_{\varrho=1}^{4} \overset{\varrho}{X}_i \overset{\varrho}{X}_k$ als Fundamentaltensor.

Die Geometrie der vierdimensionalen Raum–Zeit-Welt muß nun auch als Geometrie dieser $(\overset{1}{X} - \overset{4}{X})$-Pseudoprojektion verstanden und untersucht werden.

Da es uns im folgenden nach Möglichkeit um eine innere („intrinsic") vierdimensionale Geometrie der Pseudoprojektion zu tun ist, so beschränken

* Es soll von hier aus immer von 1 bis 5 summiert werden, wenn nichts anderes angegeben ist.

wir uns jetzt auf Vektoren (bzw. Tensoren), die vollständig in ihr, d. h. zu $\underset{5}{X^i}$ senkrecht gerichtet sind:

$$(A, \underset{5}{X}) = 0. \tag{13}$$

Wir können dann allerdings nicht mehr das Verhältnis e/m als $\underset{5}{X}$-Komponente der Fünfergeschwindigkeit auffassen; es muß vielmehr ein anderer Weg zur Einführung des fünften Freiheitsgrades e/m gesucht werden, nämlich folgender: wir ziehen von der fünften Koordinate verschiedenartig abhängige Vektorfelder in Betracht, und bei der Herleitung der klassischen Bewegungsgleichungen eines geladenen Massenpunktes ersetzen wir die Bedingung*

$$\underset{5}{X^\nu} \partial_\nu A^i = 0, \tag{14}$$

die dort zugrunde gelegt war, durch

$$\underset{5}{X^\nu} \nabla_\nu A^i = 0^{**}, \tag{15}$$

also

$$\underset{5}{X^\nu} \partial_\nu A^i = - \underset{5}{X^\nu} \left\{ {\mu\ \nu \atop i} \right\} A^\mu = \frac{e}{m} \mathfrak{M}_\mu^{\ i} A^\mu. \tag{15a}$$

4. Um nun zur Tensoranalysis überzugehen, muß das Übertragungsgesetz in der $(\underset{1}{X} - \underset{4}{X})$-Pseudoprojektion formuliert werden. Als kovariante Ableitung des Vektorfeldes A^i in bezug auf das Vierbeinfeld $(\underset{1}{X} - \underset{4}{X})$ ist dann mit Rücksicht auf (13) die Projektion des Tensors

$$\nabla_k A^i$$

zu definieren, welche mit (13) in

$$\triangle_k A^i \ ^{***}$$

übergeht.

Beim Übergang zum Z-Koordinatensystem erhält man nach einer einfachen Ausrechnung, daß das Übertragungsgesetz der Geometrie der Pseudoprojektion in der Form

$$dx^\nu \triangle_\nu A^i = dx^\nu \left(\delta_\nu^\mu - \underset{5}{X_\nu} \underset{5}{X^\mu}\right) \left(\partial_\mu A^i + \left\{ {\mu\ \lambda \atop i} \right\}_g A^\lambda\right) \tag{16}$$

geschrieben werden kann, wobei

$$\left\{ {k\ l \atop i} \right\}_g = \frac{1}{2} g^{i\lambda} [\partial_k g_{l\lambda} + \partial_l g_{\lambda k} - \partial_\lambda g_{kl}], \tag{17}$$

$$\left\{ {k\ 5 \atop i} \right\}_g = 0, \tag{17a}$$

* Vgl. ZS. f. Phys. **49**, 702, 1928, Gleichung (30).
** Vgl. ebenda, 698—699.
*** Ebenda, 697.

und die Summe nach ν kann in (16) sowohl von 1 bis 5 wie auch von 1 bis 4 gerechnet werden.

Die Formel (16) zeigt auch, daß wir diese Geometrie als eine vierdimensionale nicht holonome Riemannsche Geometrie mit $g_{ik} = \sum_{\varrho=1}^{4} X_i X_k$ als Fundamentaltensor auffassen können, denn die vier lokalen Beinkomponenten des zum $\overset{5}{X}{}^i$ senkrechten Linienelements

$$(dx)^i = dx^\nu (\delta^i_\nu - \overset{5}{X}{}^i \overset{5}{X}_\nu), \quad i = 1 \ldots 5, \tag{18}$$

bilden ja keine vollständigen Differentiale*.

Will man aus (16) den fünften Summanden auch bei der Summation nach μ mit Hilfe unserer Bedingung (15) ausschalten, so erhält man endgültig

$$dx^\nu \triangle_\nu A^i = dx^\nu \left[\partial_\nu A^i + \left\{ \begin{matrix} \mu\nu \\ i \end{matrix} \right\}_g A^\mu + \frac{e}{m} \overset{5}{X}_\nu \mathfrak{M}^i_{.\mu} A^\mu \right], \tag{19}$$

wo jetzt alle Indizes nur von 1 bis 4 laufen.

Dies ist auch unser früheres Ergebnis**, nur wurde dort $\overset{5}{X}_5 = 1$, hier $\overset{5}{X}_5 = e/m$ gesetzt.

In dieser vierdimensionalen Formel bleibt aber die Unbestimmtheit des e/m, d. h. der Ableitung $\overset{5}{X}{}^\nu \partial_\nu A^i$ für verschiedene Vektorfelder A^i im R_5 als ein Zeichen dafür bestehen, daß zu ihrer eigentlichen Erklärung die fünfdimensionale Betrachtungsweise erforderlich wäre.

Wir können uns leicht überzeugen, daß das Übertragungsgesetz (19) im allgemeinen ein nichtsymmetrisches ist und nur dann symmetrisch wird, wenn es mit dem Verschwinden des letzten Gliedes in (19) in ein Riemannsches übergeht. Ein in i, μ antisymmetrischer Tensor $\frac{e}{m} \overset{5}{X}_\nu \mathfrak{M}_{i\mu}$ verschwindet nämlich, wenn er in μ, ν symmetrisch ist.

Man sieht leicht ein, daß die Übertragung (19) einen Spezialfall der Formel (1 a) darstellt. Nun liegt ferner der Weg offen, den Ansatz (15) so abzuändern, daß man statt (19) eine andere Übertragung erhält, welche den Bewegungsgesetzen der geladenen Materie besser entspricht.

5. In einer Geometrie mit nichtsymmetrischen Übertragungskoeffizienten sind bekanntlich gegenseitige infinitesimale Parallelver-

* Vgl. auch Gleichung (7), ZS. f. Phys. **49**, 698, 1928.
** Ebenda **45**, 306, 1927.

schiebungen der Elemente $d_1 x^i$, $d_2 x^i$ nicht vertauschbar. Nach der Ausführung der Operation

$$d_1 x^\nu \partial_\nu d_2 x^i - d_2 x^\nu \partial_\nu d_1 x^i \neq 0 \tag{20}$$

kommt man nämlich nicht wieder zum Ausgangspunkt.

Aus dem Übertragungsgesetz (16) folgt, daß eine entsprechende Herumführung in der $(X - X)$-Pseudoprojektion

$$d_1 x^\nu \left(\delta^\mu_\nu - \underset{1}{X}_\nu \underset{4}{X}^\mu\right) \partial_\mu d_2 x^i - d_2 x^\nu \left(\delta^\mu_\nu - \underset{5}{X}_\nu \underset{5}{X}^\mu\right) \partial_\mu d_1 x^i \tag{21}$$

(wobei der Index i nur von 1 bis 4 läuft) zu demselben Viererpunkt, d. h. zu derselben Linie $\underset{5}{X}^i$ zurückführt, aber nicht zu demselben Fünferpunkt auf dieser Linie. Dies entspricht dem Umstand, daß man nur für solche Vektorfelder A^i unsymmetrische Übertragung bekommt, für welche $X^\nu \partial_\nu A^i \neq 0$ ist.

6. Wir nehmen nun, dem Einsteinschen Gedanken entsprechend, an, daß in der mit dem nichtsymmetrischen Übertragungsgesetz (19) definierten Geometrie der Riemannsche Krümmungstensor verschwindet (woraus eben die Möglichkeit des Fernparallelismus folgt), d. h. die Operationen $\triangle_i$ sind vertauschbar:

$$\mathfrak{R}_{i\,k\,l\,\mu}\, A^\mu = 2\, \triangle_{[i} \triangle_{k]}\, A_l = 0, \tag{22}$$

und dasselbe Postulat soll auch als Ausgangspunkt für die Herleitung der Gravitationsgleichungen dienen.

Wir weisen auf unsere Formel* des Zusammenhangs des aus den $\triangle_i$ gebildeten Krümmungstensors $\mathfrak{R}_{i\,k\,l\,m}$ und der Viererprojektion des fünfdimensionalen Krümmungstensors $g^\iota_i g^\varkappa_k g^\lambda_l g^\mu_m R_{\iota\,\varkappa\,\lambda\,\mu}$ hin:

$$\begin{aligned}\mathfrak{R}_{i\,k\,l\,m} = \sum_{\varrho=1}^{4} \underset{\varrho}{X}_m \left(\triangle_i \triangle_k - \triangle_k \triangle_i\right) \underset{\varrho}{X}_l = g^\iota_i g^\varkappa_k g^\lambda_l g^\mu_m \{R_{\iota\,\varkappa\,\lambda\,\mu} \\ + \underset{\varrho}{X}_\mu \underset{5}{X}^\nu (\nabla_\nu \underset{\varrho}{X}_\lambda)(\nabla_\iota \underset{5}{X}_\varkappa - \nabla_\varkappa \underset{5}{X}_\iota) + (\nabla_\iota \underset{5}{X}_\lambda) \nabla_\varkappa \underset{5}{X}_\mu \\ - (\nabla_\iota \underset{5}{X}_\mu) \nabla_\varkappa \underset{5}{X}_\lambda\}.\end{aligned} \tag{23}$$

Die linke Seite in (23) muß nun nach dem Postulat des Fernparallelismus gleich Null gesetzt werden. Auf der rechten Seite müssen wir von $g^\iota_i g^\varkappa_k g^\lambda_l g^\mu_m R_{\iota\,\varkappa\,\lambda\,\mu}$ (wobei ja $R_{i\,k\,l\,m}$ aus den $\gamma_{i\,k}$ gebildet ist) zu einem aus den $g_{i\,k} = \gamma_{i\,k} - \underset{5}{X}_i \underset{5}{X}_k$ gebildeten Krümmungstensor $R^{(g)}_{i\,k\,l\,m}$ übergehen. Eine einfache Ausrechnung ergibt

$$\begin{aligned}g^\iota_i g^\varkappa_k g^\lambda_l g^\mu_m R_{\iota\,\varkappa\,\lambda\,\mu} = R^{(g)}_{i\,k\,l\,m} + (\partial_{[k} \underset{5}{X}_{l]})\, \partial_{[i} \underset{5}{X}_{m]} - (\partial_{[i} \underset{5}{X}_{l]})\, \partial_{[k} \underset{5}{X}_{m]} \\ + 2\, (\partial_{[i} \underset{5}{X}_{k]})\, \partial_{[m} \underset{5}{X}_{l]},\end{aligned} \tag{24}$$

* ZS. f. Phys. **49**, 698, 1928, Gleichung (4).

wobei der Fünfertensor

$$R^{(g)}_{i\,k\,l\,m} = \partial_i \left[\begin{smallmatrix} k\,m \\ l \end{smallmatrix}\right]_g - \partial_k \left[\begin{smallmatrix} i\,m \\ l \end{smallmatrix}\right]_g + g^{\mu\nu}\left(\left[\begin{smallmatrix} i\,m \\ \mu \end{smallmatrix}\right]_g \left[\begin{smallmatrix} k\,l \\ \nu \end{smallmatrix}\right]_g - \left[\begin{smallmatrix} i\,l \\ \mu \end{smallmatrix}\right]_g \left[\begin{smallmatrix} k\,m \\ \nu \end{smallmatrix}\right]_g\right). \quad (25)$$

Da nach der Zylindrizitätseigenschaft

$$\nabla_i \underset{5}{X_k} = \nabla_{[i} \underset{5}{X_{k]}} = \partial_{[i} \underset{5}{X_{k]}} \quad (26)$$

ist, so erhält man beim Einsetzen von (24) in (23)

$$R^{(g)}_{i\,k\,l\,m} = 2\,(\partial_{[i} \underset{5}{X_{k]}})\,\partial_{[l} \underset{5}{X_{m]}} + 2\,(\partial_{[k} \underset{5}{X_{l]}}) \sum_{\varrho=1}^{4} g^{\lambda}_{l} \underset{\varrho}{X_m} \underset{5}{X^{\nu}} \nabla_{\nu} \underset{\varrho}{X_{\lambda}}; \quad (27)$$

nach einer Faltung folgt daraus

$$R^{(g)}_{k\,l} = \frac{e^2}{m^2}\, 2\,\mathfrak{M}^{\cdot\mu}_{k}\,\mathfrak{M}_{\mu\,l} + \frac{e}{m}\, 2\,\mathfrak{M}_{\mu\,k} \sum_{\varrho=1}^{4} g^{\lambda}_{l} \underset{\varrho}{X^{\mu}} \underset{5}{X^{\nu}} \nabla_{\nu} \underset{\varrho}{X_{\lambda}}. \quad (28)$$

Bis auf das letzte Glied haben wir in (28) Gleichungen für vollständig in der $(\underset{1}{X} - \underset{4}{X})$-Pseudoprojektion liegende Größen, deren Bedeutung als Gravitationsgleichungen gut bekannt ist. Das letzte Glied kann man zum Verschwinden bringen, indem man für alle vier Kongruenzen X^j, $j = 1 \ldots 4$, immer wieder dieselbe Bedingung (15):

$$\underset{5}{X^{\nu}} \nabla_{\nu} \underset{j}{X^{\mu}} = 0, \quad j = 1 \ldots 4,$$

voraussetzt.

Über das Gesetz der Wirkung der kurzdauernden Lichtreize auf das Auge beim Dunkelsehen.

Von **P. Lasareff** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. Juli 1929.)

In der vorliegenden Arbeit wurde angenommen, daß bei der minimalen Empfindung die Konzentration der reizenden Ionen C_1 gleich $B_0 + \frac{B_1}{t}$ ist (B_0 und B_1 sind Konstanten, t ist die Zeit der Lichtwirkung). Aus dieser Annahme und der Ionentheorie der Erregung wurde ein theoretisches Gesetz für kurzdauernde Reize der Netzhaut beim Dunkelsehen abgeleitet; dieses Gesetz hat die Form

$$Jt = \frac{a + bt + \frac{c}{t}}{1 - \frac{d}{t}}, \qquad \text{(I)}$$

wo J die Intensität des reizenden Lichtes, t die Zeit der Reizung und a, b, c, d die Konstanten sind. Die Resultate der Versuche stimmen gut mit der Formel (I) überein, die jedoch nicht als ein theoretisches Gesetz betrachtet werden kann, da die Bedingungen, die die Formel (I) abzuleiten gestatten, nicht bei dem Experiment erfüllt sind.

In meinen früheren Arbeiten* habe ich die Gesetze der Wirkung der kurzdauernden Lichtreize auf das Auge beim Dunkelsehen theoretisch entwickelt und mit der Erfahrung verglichen.

Bei dieser Untersuchung wurde nachgewiesen, daß, wie die älteren Versuche von Blondel und Rey**, so auch die neueren Untersuchungen die in meinem Institut von Schechtmann*** ausgeführt worden sind, sehr genau mit den theoretischen Resultaten übereinstimmen, und nur bei sehr kurzen Lichtreizen ($t < 0{,}001$ sec) kann man, wie Fedorova und Gruschetskaja in meinem Laboratorium nachgewiesen haben****, die Abweichungen beobachten, die um so größer sind, je kleiner die Dauer des Lichtreizes ist.

Der Zweck vorliegender Arbeit ist die weitere theoretische Untersuchung dieser Frage und die Vergleichung der neuen Formel mit den experimentellen Untersuchungen.

---

* P. Lasareff, Untersuchungen auf dem Gebiet der Ionentheorie der Reizung, S. 92—100, Moskau, 1916 (russisch); Recherches sur la théorie ionique de l'excitation, S. 92—99, Moskau 1918; Ionentheorie der Reizung, S. 15—16, Bern und Leipzig 1922; Théorie ionique de l'excitation des tissus vivants, S. 83—86, Paris 1928.

** A. Blondel und J. Rey, Journ. d. phys. (5) **1**, 530, 1911.

*** J. Schechtmann, Ber. d. Inst. f. Phys. u. Biophys. **1**, 71, 1920 (russisch).

**** V. Fedorova und M. Gruschetskaja, Journ. f. angew. Phys. **1**, 154, 1924 (russisch).

Allgemeine Theorie. Wie ich in meinen Arbeiten nachgewiesen habe*, kann die Differentialgleichung der Lichtwirkung im Auge folgende Form annehmen:

$$\frac{dC_1'}{dt} = \alpha_1 kJC - \alpha_2 C_1', \tag{1}$$

wo C_1' die Konzentration des ionisierten Produkts der Sehpurpurzersetzung, α_1 die Konstante der photochemischen Reaktion im Purpur, k die Absorptionskonstante des Purpurs, J die Intensität des Lichtes, C die Sehpurpurkonzentration und α_2 eine Konstante der Reaktion der Sehpurpurrestitution (im Lichte) darstellen. Wie leicht zu ersehen ist, ist $\alpha_1 kJC$ die Geschwindigkeit der photochemischen Reaktion im Sehpurpur, die der absorbierten Energiemenge kJC proportional ist. $\alpha_2 C_1'$ stellt die Geschwindigkeit der Restitution des Purpurs dar, die als eine monomolekulare Reaktion behandelt werden kann.

Die Integration der Differentialgleichung (1) führt zu einer Lösung von der Form

$$C_1' = \frac{\alpha_1 kJC_0}{\alpha_1 kJ + \alpha_2}\{1 + De^{-(\alpha_1 kJ + \alpha_2)t}\}. \tag{2}$$

$C_0 = C + C_1'$ ist unter gewählten Bedingungen die maximale Sehpurpurmenge. D ist eine Konstante, die von der Bedingung bei $t = 0$ abhängen muß. Ist bei $t = 0$ $C_1' = 0$, so muß $D = -1$ sein, und die allgemeine Gleichung (2) geht in die folgende:

$$C_1' = \frac{\alpha_1 kJC_0}{\alpha_1 kJ + \alpha_2}\{1 - e^{-(\alpha_1 kJ + \alpha_2)t}\} \tag{3}$$

über.

Von dieser Gleichung ausgehend, können wir die Gesetze der Augenreizung bei der kurzdauernden Belichtung finden. Wir müssen C_1' gleich einer Größe A setzen, die eine Schwellenkonzentration der ionisierten Produkte gibt, die den Schwellenwert der Lichtempfindung hervorruft, so daß die Schwellenempfindung durch die Gleichung

$$A = \frac{\alpha_1 kJC_0}{\alpha_1 kJ + \alpha_2}\{1 - e^{-(\alpha_1 kJ + \alpha_2)t}\} \tag{4}$$

ausgedrückt werden kann.

Wenn die Zeit t der Lichtwirkung groß ist, so ist A praktisch konstant, wenn dagegen t sehr kurz ist, so muß A von der Zeit abhängen.

---

* P. Lasareff, Pflügers Archiv **154**, 459, 1913; Recherches sur la théorie ionique de l'excitation **1**, 86—99, Moskau 1918; Théorie ionique de l'excitation des tissus vivants, S. 222. Paris 1928.

Im allgemeinen ist A eine Funktion der Zeit, und A geht bei t, die genügend groß ist, in eine Konstante über. Das muß davon abhängen, daß bei den Kolloidprozessen eine bestimmte Zeit der Ionenwirkung stattzufinden hat, um eine Zustandsänderung der Kolloide hervorzurufen, die als eine Ursache der Reizung und Erregung betrachtet werden darf*.

Wir können für A verschiedene Funktionen wählen, z. B. wir können A gleich

$$A = B_0 + \frac{B_1}{t} \quad ** \tag{5}$$

setzen.

Diese Formel gibt uns den Schwellenwert der Konzentration der Ionen bei der Lichtwirkung auf das Auge. Dieselbe Form (5) der Gleichung erhalten wir auch für alle anderen kurzdauernden Wirkungen (z. B. elektrische, mechanische) auf verschiedene Organe, so daß dieses Gesetz als allgemeines Gesetz der Erregung betrachtet werden kann.

Um dieses Gesetz anwenden zu können, müssen wir zuerst die Formel (4) umformen.

Dazu können wir sie in eine Reihe entwickeln und erhalten

$$A = C_1' = \frac{\alpha_1 k J C_0}{\alpha_1 k J + \alpha_2}\left\{(\alpha_1 k J + \alpha_2)t - \frac{(\alpha_1 k J + \alpha_2)^2 t^2}{1.2} + \cdots\right\}$$

oder

$$Jt = \frac{A}{C_0 \alpha_1 k} \cdot \frac{1}{\left\{1 - \frac{(\alpha_1 k J + \alpha_2)t}{1.2} + \cdots\right\}}.$$

Da $(\alpha_1 k J + \alpha_2)t$ sehr klein ist, kann diese Formel in die folgende:

$$Jt = \frac{A}{C_0 \alpha_1 k}\left[1 + \frac{(\alpha_1 k J + \alpha_2)t}{1.2}\right]$$

übergehen.

Daraus erhalten wir:

$$Jt = \frac{A}{C_0 \alpha_1 k\left[1 - \frac{A}{2 C_0}\right]} + \frac{A \alpha_2}{2 C_0 \alpha_1 k\left[1 - \frac{A}{2 C_0}\right]} \cdot t.$$

---

* Vgl. P. Lasareff, Recherches sur la théorie ionique de l'excitation, S. 48—61; Ionentheorie der Reizung, S. 1—7.

** Man kann auch $A = B_0 + \frac{B}{1 - e^{-\beta t}}$ setzen. Bei sehr kleinem t geht die Formel (A) in die Formel $A = B_0 + \frac{B_1}{t}$ über.

Durch die Substitution von $A = B_0 + \frac{B_1}{t}$ in diese Formel bekommen wir:

$$\left.\begin{aligned} Jt &= \frac{2B_0}{\alpha_1 k(2C_0 - B_0)} \cdot \frac{\left\{1 + \frac{B_1}{B_0} \cdot \frac{1}{t}\right\}\left\{1 + \frac{\alpha_2}{2} \cdot t\right\}}{\left\{1 - \frac{B_1}{(2C_0 - B_0)} \cdot \frac{1}{t}\right\}} \\ \text{oder} \\ Jt &= \frac{2B_0}{\alpha_1 k(2C_0 - B_0)} \cdot \frac{\left\{1 + \frac{B_1\alpha_2}{2B_0} + \frac{B_1}{B_0} \cdot \frac{1}{t} + \frac{\alpha_2}{2} \cdot t\right\}}{\left\{1 - \frac{B_1}{(2C_0 - B_0)} \cdot \frac{1}{t}\right\}} \cdot \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Die Formel (6) hat die Form:

$$Jt = \frac{a + bt + \frac{c}{t}}{1 - \frac{d}{t}},$$

wo a, b, c und d die positiven Konstanten sind, die mit den Konstanten B_0, B_1, α_2, C_0 nach der Formel (6) verbunden sind.

Diese Formel ist eine Verallgemeinerung der empirischen Beziehung, die V. Henri* vorgeschlagen hat und die die Resultate seiner Untersuchungen der Wirkung des ultravioletten Lichtes auf Cyklopen ausgezeichnet beschreibt. Die empirische Formel von Henri hat die Form:

$$Jt = a + bt + \frac{c}{t}.$$

Resultate der Vergleichung des Gesetzes mit den Versuchen. Frühere Versuche von Blondel u. Rey und von Schechtmann haben ein gute Übereinstimmung mit der einfacheren Formel

$$Jt = a + bt$$

nachgewiesen.

Diese Formel wurde aus der Annahme der Konstanz von A abgeleitet und stimmt bei $t > 0{,}01$ sehr gut mit der Erfahrung überein. Bei kleineren Werten von t ($t < 0{,}001$) können wir die Abweichungen beobachten, und die systematischen Versuche in meinem Institut, die von Frau V. Fedorova und Frau M. Gruschetskaja** ausgeführt worden sind, haben genügendes Material gegeben, um eine Prüfung der Formel (6) vorzunehmen.

---

* V. Henri, Arch. d. physik. Wiss. **1**, 135, Moskau 1918 (russisch).

** V. Fedorova und M. Gruschetskaja, l. c.

Tabelle 1.

$t\,10^3$	0,3	0,4	0,5	0,7	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	10,0	50,0	100
Jt (beob.)	249	221	103	72	72	65	53	41	33	36	39	52	69
Jt (ber.)	289	161	118	84	65	48	43	40	39	39	39	52	71

In der Tabelle 1 sind die Resultate dieser Versuche gegeben [Jt (beob.)], und außerdem sind die nach der Formel (6) berechneten Werte von Jt [Jt (ber.)] hingeschrieben, wobei die Konstanten folgende Werte haben:

$$\alpha_1 k = \frac{1}{96}, \quad \frac{C_0}{B_1} = \frac{1}{3} \cdot 10^4, \quad \frac{C_0}{B_0} = 2, \quad \frac{\alpha_2}{2} = 12;$$

die Formel hat folgende Form:

$$Jt = 32 \frac{\left(1 + \frac{6 \cdot 10^{-4}}{t}\right)\left(1 + 12t\right)}{\left(1 - \frac{2 \cdot 10^{-4}}{t}\right)}. \tag{7}$$

In der Fig. 1 sind als ausgezogene Linie die Werte von Jt (ber.) und als Kreise die Werte von Jt (beob.) gegeben.

Die Formeln (7) oder (6) geben, wie wir sehen, eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment; man muß aber bemerken, daß die

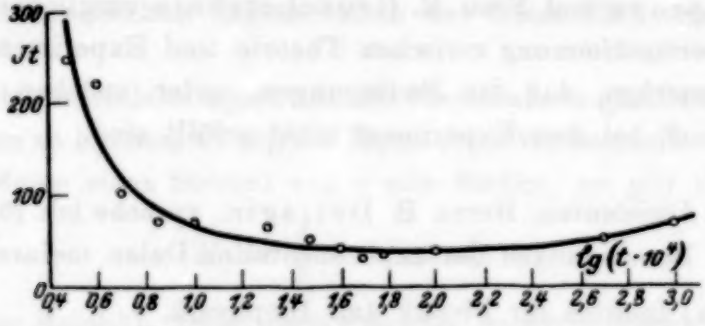


Fig. 1.

Formel (7) die Bedingungen der Theorie nicht erfüllt und die Größen, die wir in der Theorie als unendlich kleine (oder sogar sehr kleine) annehmen, in Wirklichkeit eine solche Eigenschaft nicht haben, sogar oft auch groß sind und bei der Reihenentwicklung nicht vernachlässigt werden dürfen.

Zusammenfassung.

Von der Annahme ausgehend, daß bei der Ionenwirkung auf die Nervenendigungen eine gewisse Zeit notwendig ist, um die Zustandsänderung der Kolloide und die damit verbundene Erregung hervorzurufen,

hat der Verf. vorgeschlagen, an Stelle der Konstanz der Konzentration der Ionen, die die Erregung hervorrufen (das Gesetz von Nernst) eine Beziehung der Form $A = B_0 + \frac{B_1}{t}$ anzunehmen (B_0, B_1 sind die Konstanten). Bei größerem t geht diese Formel in die frühere über und A kann annäherungsweise als konstant angenommen werden. Bei kleinem t spielt des Glied $\frac{B_1}{t}$ eine desto bedeutendere Rolle, je kleiner t ist.

Aus dieser Annahme und aus der Ionentheorie der Reizung wurde eine Theorie der kurzdauernden Lichtreizung entwickelt und eine Formel abgeleitet, die die während der Lichtwirkung zugeführte Energie Jt als eine Funktion der Zeit t der Reizung darstellt. Diese Beziehung hat folgende Form:

$$Jt = \frac{a + bt + \frac{c}{t}}{1 - \frac{d}{t}}, \qquad (1)$$

wo a, b, c und d Konstanten sind, die in bestimmten Beziehungen mit B_0, B_1 und den Konstanten der Reaktion stehen.

Dies Gesetz wurde mit den experimentellen Untersuchungen von Frau V. Fedorova und Frau M. Gruschetskaja verglichen und damit eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gefunden. Man muß bemerken, daß die Bedingungen, unter welchen die Formel gültig sein muß, bei dem Experiment nicht erfüllt sind.

Meinem Assistenten, Herrn B. Deriagin, spreche ich für seine Beihilfe bei den Berechnungen der experimentellen Daten meinen Dank aus.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik.

Über die Grenzdichte der Materie und der Energie.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 21. Juni 1929.)

Es wird die Theorie von E. C. Stoner über die Grenzdichte der Sterne einer Kritik unterzogen. Weiter wird die Frage über die Kompressibilität der Elektronen und Protonen erörtert. Zum Schluß wird auf die alles „nivellierende" Eigenschaft extremer Drucke hingewiesen.

In einem unlängst erschienenen Artikel von E. C. Stoner wird eine Theorie entwickelt, wonach man die maximale Dichte eines Sternes aus seiner Masse berechnen kann*. Stoners Gedankengang ist folgender.

Beim absoluten Nullpunkt ist die mittlere kinetische Energie eines Elektrons gleich

$$\frac{3}{40}\cdot\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2\,n^{2/3}}{m}, \tag{1}$$

wo n die Zahl der Elektronen im Kubikzentimenter bedeutet, m die Masse des Elektrons und h die Plancksche Konstante. Dieser Ausdruck unterscheidet sich durch den Faktor $2^{2/3}$ von demjenigen Fermis, der für ein einatomiges Gas aufgestellt worden ist. Stoner glaubt diese Abänderung wegen der magnetischen Eigenschaften der freien Elektronen treffen zu müssen.

Das mittlere Molekulargewicht der Sternmaterie glaubt Stoner gleich $2{,}5\,m_H$ setzen zu können, wo m_H die Masse eines Wasserstoffatoms bedeutet. Ist M die Masse eines Sternes und r sein Radius, so gilt die Beziehung

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3\,(2{,}5\,m_H\,n). \tag{2}$$

Die Zahl der Moleküle kann, nach Stoner, ungefähr gleich der Zahl der freien Elektronen angenommen werden.

Ist E_K die totale kinetische Energie und E_G die Gravitationsenergie, so muß bei der maximalen Verdichtung die Beziehung

$$\frac{d}{dn}(E_K + E_G) = 0 \tag{3}$$

gelten. Daraus leitet Stoner die Formel

$$n = 10^4\left(\frac{\pi}{3}\right)^3\frac{G^3\,M^2\,m_H^4\,m^3}{h^6} \tag{4}$$

---

* Edmund C. Stoner, Phil. Mag. (7) **7**, 63—70, 1929.

ab, welche bei der maximalen Verdichtung des Sternes gelten muß. G bedeutet die Gravitationskonstante. Weiter setzt Stoner $m_H = 1{,}662 \cdot 10^{-24}$, $m = 9{,}01 \cdot 10^{-28}$, $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$, $G = 6{,}66 \cdot 10^{-8}$ und erhält

$$n = 2{,}31 \cdot 10^{-37} M^2. \tag{5}$$

Hier scheint ein kleiner Rechenfehler vorzuliegen, denn nach meiner Berechnung ergibt sich

$$n = 2{,}40 \cdot 10^{-37} M^2. \tag{6}$$

Der Unterschied ist aber belanglos.

Die maximale Dichte berechnet Stoner nach der Formel:

$$\varrho = 2{,}5\, m_H n. \tag{7}$$

Diese Formel ergibt im Hinblick auf (6)

$$\varrho = 9{,}96 \cdot 10^{-61} M^2. \tag{8}$$

Bezeichnet man durch M_S die Masse der Sonne, so kann man statt (8) schreiben

$$\varrho = 9{,}96 \cdot 10^{-61} M_S^2 \left(\frac{M}{M_S}\right)^2.$$

Die Sonnenmasse M_S wollen wir gleich $1{,}985 \cdot 10^{33}$ g annehmen*. Dann erhalten wir

$$\varrho = 3{,}93 \cdot 10^6 \left(\frac{M}{M_S}\right)^2, \tag{9}$$

während Stoner einen etwas abweichenden Wert erhalten hat, nämlich

$$\varrho = 3{,}85 \cdot 10^6 \left(\frac{M}{M_S}\right)^2.$$

Nach (9) kann ein Stern, dessen Masse gleich der Sonnenmasse ist, eine Dichte von höchstens $3{,}93 \cdot 10^6\ \mathrm{g \cdot cm^{-3}}$ erreichen. In Wirklichkeit ist aber dies Resultat unrichtig, da bei der Ableitung der Formel (9) ein schwerwiegender Fehler gemacht worden ist: es wurde nämlich angenommen, daß die Masse des Elektrons gleich seiner Ruhemasse sei. Eine solche Annahme ist nur bei kleinen Himmelskörpern zulässig; bei Sternen hingegen von der Masse unserer Sonne führt sie zu gröblich falschen Resultaten. Wir wollen diese Frage näher untersuchen.

Mag m die Masse eines bewegten Elektrons bedeuten, m_0 seine Ruhemasse und c die Lichtgeschwindigkeit. Dann ist $c^2 (m - m_0)$ Erg die kinetische Energie des Elektrons. Diese Energie muß gleich (1) sein, und wir haben dann

$$c^2 (m - m_0) = \frac{3}{40} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2 n^{2/3}}{m},$$

* A. S. Eddington, The Internal Constitution of the Stars, S. 395. Cambridge 1926.

oder
$$m^2 - m_0 m - \frac{3}{40}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2 n^{2/3}}{c^2} = 0.$$

Wir setzen hier $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ und $c = 3 \cdot 10^{10}$, und erhalten
$$m^2 - m_0 m - 3{,}467 \cdot 10^{-75} n^{2/3} = 0.$$

Die Auflösung dieser quadratischen Gleichung ergibt
$$m = \frac{m_0}{2} + \left(\frac{m_0^2}{4} + 3{,}467 \cdot 10^{-75} n^{2/3}\right)^{1/2}. \tag{10}$$

Das mittlere Molekulargewicht der Sternmaterie kann nach Stoner gleich $2{,}5\, m_H$ angenommen werden; dann ist die Gesamtzahl der Moleküle im Stern gleich $\frac{M}{2{,}5\, m_H}$. Weiter nimmt Stoner an, daß die Gesamtzahl der Moleküle annähernd gleich der Gesamtzahl der freien Elektronen sei. Die durchschnittliche kinetische Energie eines Elektrons ist durch den Ausdruck (1) gegeben (und die kinetische Energie der positiven Ionen kann vernachlässigt werden). Dann ist die gesamte „innere" kinetische Energie im Stern gleich
$$E_K = \frac{3}{40}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2 n^{2/3}}{m} \cdot \frac{M}{2{,}5\, m_H} = \frac{7{,}51 \cdot 10^{-31} M n^{2/3}}{m},$$
oder im Hinblick auf (10):
$$E_K = \frac{7{,}51 \cdot 10^{-31} M n^{2/3}}{0{,}5\, m_0 + (0{,}25\, m_0^2 + 3{,}467 \cdot 10^{-75} n^{2/3})^{1/2}}. \tag{11}$$

Die potentielle Gravitationsenergie des Sternes ist nach Stoner gleich
$$E_G = -\frac{3}{5} G M^{5/3} \left(\frac{4}{3}\pi \cdot 2{,}5\, m_H\right)^{1/3} n^{1/3},$$
oder
$$E_G = 1{,}0356 \cdot 10^{-15} M^{5/3} n^{1/3} \tag{12}$$

Wenn man die erhaltenen Werte von E_K und E_G in (3) einführt, so erhält man eine Gleichung, aus der man M berechnen kann. Die Auflösung dieser Gleichung ergibt
$$M = \frac{1{,}953 \cdot 10^{-23} n^{1/2} (m_0 + 2A^{1/2} - 3{,}467 \cdot 10^{-75} n^{2/3} A^{-1/2})^{3/2}}{(0{,}5\, m_0 + A^{1/2})^3}, \tag{13}$$
wo $A = 0{,}25\, m_0^2 + 3{,}467 \cdot 10^{-75} n^{2/3}$ ist.

Bei kleineren Werten von n geht (13) in
$$M = 1{,}953 \cdot 10^{-23} n^{1/2} \left(\frac{2}{m_0}\right)^{3/2}$$
über, woraus sich
$$n = \frac{M^2}{(1{,}953 \cdot 10^{-23})^2} \left(\frac{m_0}{2}\right)^3$$

ergibt. Führt man hier $m_0 = 9{,}01 \cdot 10^{-28}$ ein, so erhält man

$$n = 2{,}40 \cdot 10^{-37} M^2.$$

Diese Gleichung ist mit (6) identisch, wie es auch zu erwarten war.

Ist der Wert von n gegeben, so kann nach (13) der entsprechende Wert von M berechnet werden. Die Resultate solcher Berechnungen sind in der dritten Spalte der beigefügten Tabelle aufgeführt. Wir sehen, daß für kleinere Werte von n die Formeln (6) und (13) identische Resultate ergeben. Bei großen Werten von n wird aber der Unterschied ein sehr großer. Mag z. B. $n = 10^{36}$ sein. Nach (7) ist die entsprechende Dichte gleich

$$\varrho = 2{,}5\, m_H n = 2{,}5 \cdot 1{,}662 \cdot 10^{-24} \cdot 10^{36} = 4{,}2 \cdot 10^{12}\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}.$$

Damit ein Stern eine solche Dichte erreichen kann, muß nach (6) seine Masse gleich $2{,}04 \cdot 10^{36}$ g sein; nach der genaueren Formel (13) hingegen nur gleich $1{,}37 \cdot 10^{33}$ g. Bei größeren Dichten (also bei größeren n) ist der Unterschied noch größer.

Bei extrem großen Werten von n wird auch die Formel (13) unrichtig. Dann kann nämlich die Masse der Elektronen gegenüber der Masse der positiven Ionen nicht mehr vernachlässigt werden. Bei extremen Dichten wird außerdem die Nullpunktsenergie der positiven Ionen so groß sein, daß die Masse der letzteren nicht mehr gleich ihrer Ruhemasse gesetzt werden kann. Außerdem muß bei der Berechnung der Masse eines Sternes auch noch die Masse seiner potentiellen Gravitationsenergie mitberechnet werden*. Schließlich muß auch noch die Kompressibilität der Elektronen und Protonen in Betracht gezogen werden. Letztere Frage soll hier etwas näher untersucht werden.

n (Zahl der Elektronen im Kubikzentimeter bei der maximalen Verdichtung des idealen [homogenen] Sternes)	Entsprechende Masse des idealen Sternes	
	Die Veränderlichkeit der Elektronenmasse vernachlässigt, also nach Formel (6) berechnet g	Die Veränderlichkeit der Elektronenmasse in Betracht gezogen, also nach Formel (13) berechnet g
10^{18}	$2{,}04 \cdot 10^{27}$	$2{,}04 \cdot 10^{27}$
10^{21}	$6{,}46 \cdot 10^{28}$	$6{,}46 \cdot 10^{28}$
10^{24}	$2{,}04 \cdot 10^{30}$	$2{,}04 \cdot 10^{30}$
10^{27}	$6{,}46 \cdot 10^{31}$	$6{,}38 \cdot 10^{31}$
10^{30}	$2{,}04 \cdot 10^{33}$	$9{,}67 \cdot 10^{32}$
10^{33}	$6{,}46 \cdot 10^{34}$	$1{,}36 \cdot 10^{33}$
10^{36}	$2{,}04 \cdot 10^{36}$	$1{,}37 \cdot 10^{33}$

* Vgl. W. Anderson, ZS. f. Phys. **55**, 386, 1929.

Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß die Masse der Elektronen und Protonen rein elektrischer Natur sei; die magnetischen Eigenschaften ziehen wir nicht in Betracht. Weiter nehmen wir an, daß die Elektronen und Protonen immer kugelförmig seien; wir vernachlässigen also die Lorentzsche Kontraktion.

Die Ruhemasse eines Elementarteilchens ist gleich

$$m_0 = \alpha \frac{e^2}{r c^2}, \tag{14}$$

wo r den Radius des Teilchens bedeutet, e seine Ladung und α einen Koeffizienten. Wir bezeichnen durch p den Druck, welcher imstande ist den Radius des Elementarteilchens um dr zu verringern. Die dabei geleistete Arbeit ist gleich $p \cdot 4\pi r^2 dr$ Erg. Durch die Verringerung des Radius um dr wird die Masse des Elementarteilchens um

$$\alpha \frac{e^2}{(r - dr) c^2} - \alpha \frac{e^2}{r c^2} = \frac{\alpha e^2 dr}{r^2 c^2} g$$

vergrößert; dies ist äquivalent einer Energiezunahme um

$$\frac{\alpha e^2 dr}{r^2 c^2} \cdot c^2 = \frac{\alpha e^2 dr}{r^2} \text{ Erg.}$$

Da die durch p geleistete Arbeit gleich der Energiezunahme des Elementarteilchens sein muß, so können wir schreiben

$$p \cdot 4\pi r^2 dr = \frac{\alpha e^2 dr}{r^2},$$

oder

$$p = \frac{\alpha e^2}{4\pi r^4}. \tag{15}$$

Wenn wir r aus (14) und (15) eliminieren, so erhalten wir

$$p = \frac{c^8 m_0^4}{4\pi \alpha^3 e^6}. \tag{16}$$

Ist das Elementarteilchen eine Kugel mit gleichmäßig verteilter Raumladung, so muß bekanntlich $\alpha = \frac{4}{5}$ gesetzt werden. Außerdem ist $c = 3 \cdot 10^{10}$ und $e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$. Die Gleichung (16) geht dann über in

$$p = 8{,}614 \cdot 10^{138} m_0^4. \tag{17}$$

Im Falle von Elektronen ist $m_0 = 9{,}01 \cdot 10^{-28}$ zu setzen, und im Falle von Protonen $m_0 = 1{,}661 \cdot 10^{-24}$. Im ersteren Falle erhalten wir $p = 5{,}68 \cdot 10^{30}$ Dyn $\cdot$ cm^{-2} und im letzteren $p = 6{,}56 \cdot 10^{43}$ Dyn $\cdot$ cm^{-2}.

Wir sehen also, daß die Volumenverminderung der Elektronen unter einem Drucke von $5{,}68 \cdot 10^{30}$ Dyn. cm^{-2} beginnt, diejenige der Protonen erst unter $6{,}56 \cdot 10^{43}$ Dyn. cm^{-2}. Unter letzterem Drucke verschwindet jeder Volumenunterschied (und also auch Massenunterschied) zwischen Elektronen und Protonen.

Da die Elektronen und Protonen sich als kompressibel erwiesen haben, ist es schwer zu sagen, wie es um die „Grenzdichte" der Materie und der Energie bestellt ist. S. Suzuki vergleicht die „Grenzdichte" mit der Grenzgeschwindigkeit; leider ist mir sein Artikel im Original unzugänglich geblieben*. Ich persönlich glaube ebenfalls, daß es eine „Grenzdichte" geben muß; ich vermag aber nicht zu sagen, wie groß sie ist.

Zum Schluß will ich noch auf die alles „nivellierende" Eigenschaft des hohen Druckes hinweisen. Es ist z. B. längst bekannt, daß beim „kritischen" Drucke der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Gas verschwindet. Unter genügendem Drucke verschwindet auch der Unterschied zwischen ionisiertem und unionisiertem Zustande, wie ich es vor kurzem gezeigt habe**. Unter extremen Drucken verschwindet jeder Unterschied zwischen gewöhnlicher Materie und Hohlraumstrahlung*** Unter einem Druck von $6{,}56 \cdot 10^{43}$ Dyn. cm^{-2} haben Elektronen und Protonen gleiche Volumina und gleiche Massen. (Die Ladungen bleiben freilich entgegengesetzt, aber sie werden eine immer geringere Rolle spielen, da ja mit steigendem Drucke die Masse des Elementarteilchens wächst, also das Verhältnis der Ladung zur Masse sich verringert.)

Genügender Druck nivelliert alles.

---

* Ich zitiere daher nach Nature **123**, 296, 1929.
** W. Anderson, Phys. ZS. **30**, 360, 1929.
*** W. Anderson, ZS. f. Phys. **54**, 433, 1929.

Über den gyromagnetischen Effekt und die magnetische Ablenkung von Atomstrahlen auf Grund der neuen Theorie des Magnetismus.

Von Kotarô Honda.

(Eingegangen am 15. Mai 1929.)

Vor einem Jahre veröffentlichte Verfasser eine neue Theorie des Magnetismus unter besonderer Berücksichtigung des Ferro- und Paramagnetismus, durch die sich viele beobachtete Tatsachen erklären ließen. Jedoch blieben zwei wichtige Erscheinungen, nämlich der gyromagnetische Effekt und die magnetische Ablenkung von Atomstrahlen unerklärt und es wurde ihnen nur eine vorläufige Besprechung in meinem Buch „Magnetic Properties of Matter“* gewidmet. Die vorliegende Arbeit ist ein Versuch, sie mittels derselben Theorie zu erklären.

1. Der gyromagnetische Effekt. Nach meiner Theorie des Magnetismus** hat der Atomkern einer ferromagnetischen Substanz ein für ihn charakteristisches Moment und die äußeren um den Kern kreisenden Elektronen üben auf ihn ein starkes magnetisches Feld aus, dessen Betrag im Mittelpunkt der Bahn die Größenordnung 1000 Gauß erreicht; deswegen wird die magnetische Achse des Kernmagnets immer senkrecht auf der Bahnebene der optischen Elektronen stehen. Wenn durch das Anlegen eines Magnetfeldes der Kernmagnet nach der Richtung des angelegten Feldes abgelenkt wird, so wird sich die Ebene der optischen Elektronen alsbald so einstellen, daß sie senkrecht zur magnetischen Achse des Kerns steht.

Wir wollen zunächst den Fall betrachten, daß eine ferromagnetische Substanz, die aus einer großen Zahl von Atomen vom oben beschriebenen Bau besteht, magnetisiert wird.

Kreist ein Elektron mit der Ladung e und der Masse m in einer kreisförmigen Bahn vom Halbmesser r um den Kern des Atoms, so sind sein magnetisches Moment M_0 und sein Impulsmoment p gegeben durch

$$M_0 = \pi n e r^2 \quad \text{und} \quad p = 2\pi n m r^2,$$

wo n die Zahl der Umdrehungen pro Sekunde bedeutet.

---

* „Magnetic Properties of Matter“. Shokwabo, Tokyo (1928), S. 240 und 244.

** K. Honda, ZS. f. Phys. 47, 691, 1928.

Im Falle des ferromagnetischen Atoms hat der Kern auch ein magnetisches Moment M_n, aber kein nennenswertes Impulsmoment, und daher beträgt das gesamte magnetische Moment eines Atoms

$$M = M_o + M_n = \pi n e r^2 + M_n.$$

Setzen wir die Quantenbedingung für das magnetische Kernmoment an, so können wir setzen

$$M_n = M_o$$

und daher

$$M = 2\pi e n r^2$$

und

$$\frac{p}{M} = \frac{m}{e}.$$

Entsprechend kann man natürlich für den Fall eines Systems kreisender Elektronen vorgehen. Das resultierende magnetische Moment σ und das resultierende Impulsmoment P erhält man dann einfach dadurch, daß man die Komponenten in Richtung des Feldes von jeder dieser beiden Größen summiert. Es ergibt sich so

$$P = \sum p_H = \frac{m}{e} \sum M_H = \frac{m}{e} \sigma,$$

$$\frac{P}{\sigma} = \frac{m}{e};$$

dies Verhältnis ist genau die Hälfte des in der gewöhnlichen Theorie berechneten Wertes und stimmt vollständig mit dem beobachteten Verhältnis überein. Der gyromagnetische Effekt ist damit erklärt.

2. Die magnetische Ablenkung von Atomstrahlen. Nach der Quantentheorie stellt sich ein System kreisender Elektronen in einem Atom in bestimmte Richtungen zu einem äußeren Magnetfeld ein. Diese Forderung soll für eine Anzahl Metalle wie Ag, Cu, Au, H, K, Na usw. experimentell von Gerlach und Stern*, J. E. Phipps und J. B. Taylor** E. Wrede*** und A. Leu**** bestätigt sein. Man darf jedoch nicht vergessen, daß die Richtungsquantelung der Atome sich nicht mit der Lamorpräzession verträgt, nach der die Neigung der magnetischen Achse des Atoms gegen das Magnetfeld in keiner Weise durch das Anlegen des Feldes beeinflußt wird. Daher ist es sehr wünschenswert zuzusehen, ob

* Ann. d. Phys. **74**, 673, 1924; **76**, 163, 1925.
** Phys. Rev. **29**, 309, 1927.
*** ZS. f. Phys. **41**, 569, 1927.
**** Ebenda **41**, 551, 1927.

der genannte Versuch auch ohne die Annahme einer Richtungsquantelung erklärt werden kann. Die folgende theoretische Betrachtung zeigt, daß die Ablenkung von Atomstrahlen in einem Magnetfeld auch auf Grund der Lamorpräzession verständlich ist.

Beim Gerlach-Sternschen Versuch befinden sich die Metallatome in dem auf sehr hohe Temperatur geheizten Verdampfungsgefäß im Gaszustand und bewegen sich gleichmäßig in allen Richtungen; ebenso sind ihre Achsen gleichmäßig über alle Richtungen verteilt; einige von ihnen fliegen durch die Öffnung des Gefäßes in der Richtung parallel zur Kante des Elektromagnets und werden durch das magnetische Feld abgelenkt.

Angenommen, das magnetische Moment des fliegenden Atoms setzt sich vektoriell aus dem magnetischen Moment des Kerns und dem der optischen Elektronen zusammen, wobei diese Momente dieselbe Richtung haben sollen. Nach dem Lamorschen Theorem werden diejenigen Atome, deren magnetische Achse mit der Feldrichtung zusammenfällt, oder ihr entgegengesetzt gerichtet ist, ihre Richtung im Magnetfeld unverändert beibehalten; während die Atome, deren Achse senkrecht zum Felde steht, um den Durchmesser ihrer Kreisbahn zu rotieren beginnen, der der Feldrichtung parallel ist, und zwar mit einer Winkelgeschwindigkeit $\omega = \frac{eH}{2m}$. Für diesen Fall ergibt sich aus der Kreiseltheorie, daß sich der Kernmagnet je nach der Richtung der Lamorpräzession in die Feldrichtung oder entgegengesetzt einstellen wird. Denn bei einer Drehung des Kerns in dieser Lage fällt die Achse seines Impulsmomentes mit der Drehachse der Bahnebene der optischen Elektronen zusammen, weswegen die Drehung des Atoms als Ganzes so den geringsten Widerstand findet. Eine ähnliche Betrachtung ergibt sich für die Atome mit anderen Richtungen, woraus man schließen muß, daß die eine Hälfte aller Atome ihre magnetischen Momente in der Feldrichtung und die andere Hälfte sie in der entgegengesetzten Richtung hat. Das resultierende magnetische Moment eines Atoms in Richtung des Feldes ist dann numerisch am größten, wenn sein magnetisches Moment mit der Feldrichtung oder der ihr entgegengesetzten Richtung zusammenfällt und am kleinsten, wenn es auf dem Felde senkrecht steht. Nennen wir die magnetischen Momente des Kernes und der optischen Elektronen M_n bzw. M_o, so ist der größte Wert $M_o + M_n$ und der kleinste M_n. Die Atomstrahlen werden sich also in zwei Zweige teilen und etwas verbreitern. Setzen wir wie im ersten Teile $M_o = M_n$, so verhalten sich die Extremwerte wie 2 : 1. Die Verbreiterung wird auch durch die Geschwindigkeitsunterschiede der Atomstrahlen beeinflußt,

wie sie sich nach dem Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz erwarten lassen.

Im Falle ferromagnetischer Atome ist das Impulsmoment des Kerns sehr klein oder Null; in diesem Falle wird sich der Kernmagnet immer mit den optischen Elektronen wie ein starres System drehen. Hier tritt keine diskontinuierliche Zerstreuung der Atomstrahlen auf, wie sie auch tatsächlich im Falle des Eisens nicht beobachtet worden ist. Ist das Impulsmoment ziemlich, aber nicht sehr klein, so hat eine große Zahl der Kerne bei angelegtem Felde sein magnetisches Moment parallel oder antiparallel zum Felde, wie bei para- oder diamagnetischen Atomen, aber die übrigen Kerne drehen sich mit der Bahndrehung der optischen Elektronen, wie bei den Eisenatomen. In diesem Falle wird ein Atomstrahl in drei Linien aufgespalten, d. h. zwei Zweige werden in entgegengesetzte Richtungen abgelenkt und einer bleibt unabgelenkt. Dies entspricht dem Falle des Nickels.

Es ist beachtenswert, daß Eisen, Kobalt und Nickel fast gleiches Atomgewicht und denselben Platz im periodischen System haben. Trotzdem weichen ihre Sättigungswerte der Magnetisierung stark voneinander ab; sie stehen im Verhältnis 1710 : 1420 : 503. Diese merkwürdige Tatsache läßt sich folgendermaßen erklären: Obgleich die magnetischen Momente dieser Atome fast gleich sind, sind die Impulsmomente ihrer Kerne alle klein, und zwar steigen sie in der Reihenfolge Eisen, Kobalt und Nickel; wenn dem so ist, läßt sich leicht aus der Kreiseltheorie zeigen, daß die Sättigungswerte der Magnetisierung für diese Metalle die gleiche Reihenfolge haben. Diese Ansicht findet ihre Stütze in dem Ergebnis der magnetischen Ablenkung dieser Atomstrahlen, von der oben berichtet wurde.

3. Larmorpräzession und thermische Zusammenstöße. Neuerlich wurde ich während meiner Reise durch die Vereinigten Staaten von Amerika oft gefragt, ob die Larmorpräzession der optischen Elektronen nicht durch thermische Zusammenstöße allmählich gedämpft wird, und infolgedessen die Elementarmagnete sich nicht in die Richtung des Magnetfeldes einstellen. Diese Frage nimmt in meiner Theorie des Magnetismus einen wichtigen Platz ein, und deswegen halte ich es für angebracht, an dieser Stelle durch die folgende Betrachtung zu zeigen, daß die Präzession in keiner Weise durch thermische Zusammenstöße gedämpft wird.

Die Bewegung eines Systems kreisender Elektronen ist in mancher Hinsicht der eines Gyroskops ähnlich, weicht aber von ihr in anderen

wichtigen Beziehungen ab. Zum Beispiel ist beim Gyroskop die Präzession immer von Nutation begleitet, während bei den Elektronen Präzession allein auftreten kann. Weiter hängt beim Gyroskop die Geschwindigkeit der Präzession von dem anfänglichen Winkel zwischen der Richtung des Schwerefeldes und der Gyroskopachse und auch von seiner Winkelgeschwindigkeit ab; dagegen ist bei den kreisenden Elektronen die Präzessionsgeschwindigkeit unabhängig vom Anfangswinkel Θ zwischen Feld und Drehachse der Elektronen; ebenso ist sie von der Winkelgeschwindigkeit der Elektronen unabhängig, wenn diese sehr groß ist. Da die Präzessionsgeschwindigkeit vom Winkel Θ unabhängig ist, beeinflußt eine Änderung dieser Geschwindigkeit auch Θ nicht, d. h. thermische Zusammenstöße können keine Veränderung von Θ herbeiführen oder verursachen keine Dämpfung der Präzessionsbewegung; daher können die Elementarmagnete durch das Anlegen eines elektrischen Feldes nicht magnetisiert werden, selbst unter Zuhilfenahme thermischer Zusammenstöße.

Sendai (Japan), The Research Institute for Iron, Steel and other Metals, 22. April 1929.

Herleitung der Dirac-Whittakerschen Wellengleichungen aus der Einsteinschen einheitlichen Feldtheorie.

Von Raschco Zaycoff in Sofia.

(Eingegangen am 21. Juni 1929.)

Es wird im Anschluß an die Abhandlung des Verfassers †: „Zu der neuen Formulierung der Einsteinschen einheitlichen Feldtheorie" und bei Benutzung aller Bezeichnungen in derselben Abhandlung dargelegt, daß die Dirac-Whittakersche Form der Quantentheorie †† mit der einheitlichen Theorie nicht im Widerspruch steht.

Setzen wir:

$$\frac{\partial h_{\alpha m}}{\partial x_\beta} - \frac{\partial h_{\beta m}}{\partial x_\alpha} = h_{\alpha\beta m}, \tag{1}$$

so folgt nach IV und I (12):

$$S_{\alpha\beta\gamma} = h_{\alpha m} h_{\beta\gamma m} + h_{\beta m} h_{\gamma\alpha m} + h_{\gamma m} h_{\alpha\beta m} \tag{2}$$

oder nach den in * (6) erwähnten dualen Beziehungen:

$$- h^{\varkappa m} {}^*h_{\alpha\varkappa m} = {}^*S_\alpha. \tag{3}$$

Wir haben eine Analogie mit der aus I (12), (27) und (1) gefolgerten Formel:

$$h^{\varkappa m} h_{\alpha\varkappa m} = A_\alpha \text{ †††}.$$

Da die Größe $S_{\alpha\beta\gamma}$ von der gleichen Ordnung wie σ ist, so hat $\lim_{\sigma \to 0} \frac{S^{\alpha\beta\mu}}{\sigma}$ einen bestimmten Grenzwert, den wir mit ${}^*K^{\alpha\beta\mu}$ bezeichnen mögen, woraus sich nach IV (27):

$$F^{\alpha\beta} = D^*_\mu K^{\alpha\beta\mu} \tag{4}$$

ergibt. Andererseits ist nach IV:

$${}^*F^{\alpha\beta} = D^*_\mu A^{\alpha\beta\mu}. \tag{5}$$

Die dualen Komplemente der Formeln (4) und (5) sind:

$$\left.\begin{aligned} {}^*F_{\alpha\beta} &= D_\alpha K_\beta - D_\beta K_\alpha, \\ F_{\alpha\beta} &= D_\alpha A_\beta - D_\beta A_\alpha. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Setzen wir:

$$\left.\begin{aligned} A^\alpha + K^\alpha &= \Phi^\alpha, \\ A^\alpha - K^\alpha &= \Psi^\alpha \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

und

$$\left.\begin{aligned} 2\,(F^{\alpha\beta} + {}^*F^{\alpha\beta}) &= X^{\alpha\beta}, \\ 2\,(F^{\alpha\beta} - {}^*F^{\alpha\beta}) &= Y^{\alpha\beta}, \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

† R. Zaycoff, ZS. f. Phys. **56**, 717, 1929. Im folgenden mit IV bezeichnet.

†† Siehe Derselbe, ebenda **55**, 273, 1929. Im folgenden mit * bezeichnet.

††† Es ist auch: $-(h_{\alpha m} {}^*h_{\beta\gamma m} + h_{\beta m} {}^*h_{\gamma\alpha m} + h_{\gamma m} {}^*h_{\alpha\beta m}) = {}^*A_{\alpha\beta\gamma}$. Die Vierervektoren ${}^*S_\alpha$ und A_α sind also dual ähnlich.

so folgt nach (4), (5), (6), (7), (8)

$$\left.\begin{aligned} X^{\alpha\beta} &= D^\alpha \Phi^\beta - D^\beta \Phi^\alpha + D^\mu {}^*\Phi^{\alpha\beta\mu}, \\ Y^{\alpha\beta} &= D^\alpha \Psi^\beta - D^\beta \Psi^\alpha - D^\mu {}^*\Psi^{\alpha\beta\mu} \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

und

$$\left.\begin{aligned} X^{\alpha\beta} &= 2\, D^*_\mu \Phi^{\alpha\beta\mu} = 2\,(D^\alpha \Phi^\beta - D^\beta \Phi^\alpha), \\ Y^{\alpha\beta} &= -2\, D^*_\mu \Psi^{\alpha\beta\mu} = 2\,(D^\alpha \Psi^\beta - D^\beta \Psi^\alpha). \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Nun folgt aus der Identität III (11) und aus (10):

$$\left.\begin{aligned} &D_\varkappa D^\varkappa \Phi^\alpha - (D_\varkappa D^\alpha \Phi^\varkappa - D^\alpha D_\varkappa \Phi^\varkappa) - D^\alpha D_\varkappa \Phi^\varkappa + \tfrac{1}{2} D_\mu (A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} {}^*\Phi^{\alpha\varkappa\varrho}) = 0, \\ &D_\varkappa D^\varkappa \Psi^\alpha - (D_\varkappa D^\alpha \Psi^\varkappa - D^\alpha D_\varkappa \Psi^\varkappa) - D^\alpha D_\varkappa \Psi^\varkappa - \tfrac{1}{2} D_\mu (A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} {}^*\Psi^{\alpha\varkappa\varrho}) = 0. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} D_\varkappa \Phi^\varkappa &= \Phi, \\ D_\varkappa \Psi^\varkappa &= \Psi. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Ferner ist nach IV und (7):

$$\left.\begin{aligned} \Phi = \delta_\varkappa \Phi^\varkappa &= \delta_\varkappa A^\varkappa + \delta_\varkappa K^\varkappa = -\tfrac{1}{3} H\dagger + \delta_\varkappa K^\varkappa, \\ \Psi = \delta_\varkappa \Phi^\varkappa &= \delta_\varkappa A^\varkappa - \delta_\varkappa K^\varkappa = -\tfrac{1}{3} H - \delta_\varkappa K^\varkappa. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Dann ist nach der Identität II (11):

$$\left.\begin{aligned} D_\varkappa D^\alpha \Phi^\varkappa - D^\alpha D_\varkappa \Phi^\varkappa &\equiv D_u (A_\varkappa^{\cdot\alpha\mu} \Phi^\varkappa), \\ D_\varkappa D^\alpha \Psi^\varkappa - D^\alpha D_\varkappa \Psi^\varkappa &\equiv D_\mu (A_\varkappa^{\cdot\alpha\mu} \Psi^\varkappa). \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Aus II (21) und * (20) folgt:

$$\left.\begin{aligned} -D_\mu A^{\alpha\beta u} &= F^{\alpha\beta}, \\ \tfrac{1}{2} F_{\varkappa\varrho} {}^*\Phi^{\alpha\varkappa\varrho} &= {}^*F^{\alpha\varkappa} \Phi_\varkappa, \\ \tfrac{1}{2} F_{\varkappa\varrho} {}^*\Psi^{\alpha\varkappa\varrho} &= {}^*F^{\alpha\varkappa} \Psi_\varkappa, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

so daß nach (12), (14), (15) aus den Gleichungen (11) wird:

$$\left.\begin{aligned} &D_\varkappa D^\varkappa \Phi^\alpha - (F^{\alpha\varkappa} + {}^*F^{\alpha\varkappa}) \Phi_\varkappa - D^\alpha \Phi - A_\varkappa^{\cdot\alpha\mu} \nabla_\mu \Phi^\varkappa \\ &\quad + \tfrac{1}{2} A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} \nabla_\mu {}^*\Phi^{\alpha\varkappa\varrho} = 0, \\ &D_\varkappa D^\varkappa \Psi^\alpha - (F^{\alpha\varkappa} - {}^*F^{\alpha\varkappa}) \Psi_\varkappa - D^\alpha \Psi - A_\varkappa^{\cdot\alpha\mu} \nabla_\mu \Psi^\varkappa \\ &\quad - \tfrac{1}{2} A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} \nabla_\mu {}^*\Psi^{\alpha\varkappa\varrho} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Nun ist nach I (12) und (1) bei Berücksichtigung von I (11) und * (20):

$$\left.\begin{aligned} -A_\varkappa^{\cdot\alpha\mu} \nabla_\mu \Phi^\varkappa &= h_m^{\alpha\varkappa} \nabla_\mu (h^{\mu m} \Phi_\varkappa), \\ -A_\varkappa^{\cdot\alpha\mu} \nabla_\mu \Psi^\varkappa &= h_m^{\alpha\varkappa} \nabla_\mu (h^{\mu m} \Psi_\varkappa) \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

und

$$\left.\begin{aligned} \tfrac{1}{2} A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} \triangle_\mu {}^*\Phi^{\alpha\varkappa\varrho} &= {}^*h_m^{\alpha\varkappa} \nabla_\mu (h^{\mu m} \Phi_\varkappa), \\ \tfrac{1}{2} A_{\varkappa\varrho}^{\cdot\cdot\mu} \nabla_\mu {}^*\Psi^{\alpha\varkappa\varrho} &= {}^*h_m^{\alpha\varkappa} \nabla_\mu (h^{\mu m} \Psi_\varkappa). \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Nach (16), (17) und (18) folgt also:

$$\left.\begin{aligned} &D_\varkappa D^\varkappa \Phi^\alpha - (F^{\alpha\varkappa} + {}^*F^{\alpha\varkappa}) \Phi_\varkappa - D^\alpha \Phi + (h_m^{\alpha\varkappa} + {}^*h_m^{\alpha\varkappa}) \nabla_\mu (h^{\mu m} \Phi_\varkappa) = 0, \\ &D_\varkappa D^\varkappa \Psi^\alpha - (F^{\alpha\varkappa} - {}^*F^{\alpha\varkappa}) \Psi_\varkappa - D^\alpha \Psi + (h_m^{\alpha\varkappa} - {}^*h_m^{\alpha\varkappa}) \nabla_\mu (h^{\mu m} \Psi_\varkappa) = 0. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

† Hier ist $H = A_\mu A^\mu - \tfrac{1}{2} A_{\mu\alpha\beta} A^{\mu\alpha\beta} - \tfrac{1}{4} A_{\alpha\beta\gamma} A^{\alpha\beta\gamma}$.

Betrachten wir jetzt die Gleichungen * (26).

Aus diesen folgen, wenn wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} p_\alpha - q_\alpha &= \Phi_\alpha, \\ p_\alpha + q_\alpha &= \Psi_\alpha, \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} D\Phi^\alpha - R^{\alpha\varkappa}\Phi_\varkappa + \alpha(F^{\alpha\varkappa} + {}^*F^{\alpha\varkappa})\Phi_\varkappa &= 0, \\ D\Psi^\alpha - R^{\alpha\varkappa}\Psi_\varkappa + \alpha(F^{\alpha\varkappa} - {}^*F^{\alpha\varkappa})\Psi_\varkappa &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

wobei nach * (25):

$$D = (\delta_\varkappa + \alpha\varphi_\varkappa)\cdot(\delta^\varkappa + \alpha\varphi^\varkappa) + \beta^2. \tag{22}$$

Setzen wir:

$$\alpha\varphi_\varrho = -A_\varrho, \tag{23}$$

woraus folgt, daß die Größen $F_{\alpha\beta}$, ${}^*F_{\alpha\beta}$ in (21) durch die Größen

$$\left.\begin{aligned} f_{\alpha\beta} &= -\alpha F_{\alpha\beta}, \\ {}^*f_{\alpha\beta} &= -\alpha\,{}^*F_{\alpha\beta} \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

ersetzt werden, und schreiben wir wieder $F_{\alpha\beta}$, ${}^*F_{\alpha\beta}$ anstatt $f_{\alpha\beta}$, ${}^*f_{\alpha\beta}$, so folgt aus (21):

$$\left.\begin{aligned} D_\varkappa D^\varkappa \Phi^\alpha - R^{\alpha\varkappa}\Phi_\varkappa - (F^{\alpha\varkappa} + {}^*F^{\alpha\varkappa})\Phi_\varkappa + \beta^2\Phi^\alpha &= 0, \\ D_\varkappa D^\varkappa \Psi^\alpha - R^{\alpha\varkappa}\Psi_\varkappa - (F^{\alpha\varkappa} - {}^*F^{\alpha\varkappa})\Psi_\varkappa + \beta^2\Psi^\alpha &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

wobei jetzt anstatt der Riemannschen „δ_ϱ“ die Einsteinschen „∇_ϱ“ verwendet sind.

Nun vergleichen wir die Gleichungen (19) mit (25).

Offenbar spielen die Terme

$$\left.\begin{aligned} (h_m^{\alpha\varkappa} + {}^*h_m^{\alpha\varkappa})\nabla_\mu(h^{\mu m}\Phi_\varkappa), \\ (h_m^{\alpha\varkappa} - {}^*h_m^{\alpha\varkappa})\nabla_\mu(h^{\mu m}\Psi_\varkappa) \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

in den Gleichungen (19) dieselbe Rolle wie die Terme

$$\left.\begin{aligned} -R^{\alpha\varkappa}\Phi_\varkappa, \\ -R^{\alpha\varkappa}\Psi_\varkappa \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

in den Gleichungen (25).

Ebenso entsprechen die Terme

$$\left.\begin{aligned} -D^\alpha\Phi, \\ -D^\alpha\Psi \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

in (19) den Termen

$$\left.\begin{aligned} \beta^2\Phi^\alpha, \\ \beta^2\Psi^\alpha \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

in (25).

Die Analogie ist somit eine weitgehende.

Bekanntlich können die Gleichungen (25) mit der Diracschen Theorie in Zusammenhang gebracht werden.

Sofia, Physikalisches Institut der Universität, 15. Juni 1929.

Autorenregister.

Alexandrow, W. Über den Wahrscheinlichkeitsfluß in der Diracschen Erweiterung der Wellenmechanik. S. 818.

— Die Hyperbelbahnen der α-Strahlenteilchen im Rutherfordschen Versuch nach der erweiterten Wellenmechanik. S. 830.

Anderson, Wilhelm. Über die Grenzdichte der Materie und der Energie. S. 851.

Arzybyschew, S. und Parfianowitsch, I. Das Wärmeleitvermögen des Eises. S. 441.

Bhatnagar, S. S., Gupta, R. S., Mathur, K. G. und Mathur, K. N. Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf kolloidale Lösungen. S. 684.

Boas, W. und Schmid, E. Bemerkungen zur Kristallplastizität. S. 516.

Böning, P. Zur Natur des elektrischen Durchschlags fester Körper. S. 446.

Bothe, W. und Kolhörster, W. Das Wesen der Höhenstrahlung. S. 751.

Brück, H. s. Schüler.

Carrelli, Antonio. Über die longitudinale Verteilung der Photoelektronen. S. 694.

Clausing, P. Über die Entropieverminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen. S. 671.

Cranz, C. und Schardin, H. Kinematographie auf ruhendem Film und mit extrem hoher Bildfrequenz. S. 147.

Ende, Werner. Intensitätsmessungen an Multipletts von Quecksilber und Neon bei Anregung der Linien durch Elektronenstoß. S. 503.

Filippov, A. und Prokofjew, W. Anomale Dispersion des Natriumdampfes im Sichtbaren und Ultraviolett. S. 458.

Forró, Magdalene. Über die NaCl-Phosphore mit Cu^{I}-Zusatz. S. 235.

— Über die Absorptionsspektra einiger Alkalihalogenidphosphore bei hohen Temperaturen. S. 534.

Gebauer, R. s. Rausch von Traubenberg.

Gleich, G. v. Über die Grundlagen der Einsteinschen Gravitationstheorie. S. 262.

Glumac, Vladimir. Beitrag zur theoretischen Begründung der kinetischen Gastheorie. S. 432.

Göler, Frhr. v. und Sachs, G. Walz- und Rekristallisationstextur regulärflächenzentrierter Metalle. III, S. 477. IV, S. 485. V, S. 495.

Gülke, R. Über die Polarisation der Thallium-Fluoreszenz. S. 524.

Gupta, R. S. s. Bhatnagar.

Hanle, W. Messung von Anregungsfunktionen im Heliumspektrum. S. 94.

Heisenberg, W. und Pauli, W. Zur Quantendynamik der Wellenfelder. S. 1.

Hevesy, G. v. und Seith, W. Der radioaktive Rückstoß im Dienste von Diffusionsmessungen. S. 790.

Hoffmann, G. und Pose, H. Nachweis von Atomtrümmern durch Messung der Ionisation eines einzelnen H-Strahls. S. 405.

Honda, Kotarô. Über den gyromagnetischen Effekt und die magnetische Ablenkung von Atomstrahlen auf Grund der neuen Theorie des Magnetismus. S. 857.

Kar, K. C. und Mukherji, K. K. Das Strahlungsgesetz nach der Schrödingerschen Theorie. S. 286.

Kellner, L., geb. Sperling. Untersuchungen im Spektralgebiet zwischen 20 und 40 μ. S. 215.

Kolhörster, W. s. Bothe.
Kondratjew, V. und Leipunsky, A. Zur Frage nach der Geschwindigkeit der Molekülbildung aus freien Atomen. S. 353.
Kopfermann, H. und Tietze, W. Die Linienabsorption des Quecksilberdampfes für die Linie 2537 Å. S. 604.
Korn, Arthur. Die Brücke von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik. S. 370.
Kroebel, Werner. Über die Entstehung der langwelligen ultraroten Strahlung des Quecksilbers. S. 114.
Krottmayer, Wilhelm. Der Fizeausche Versuch und die spezielle Relativitätstheorie. S. 288.
Lammert, Berthold. Herstellung von Molekularstrahlen einheitlicher Geschwindigkeit. S. 244.
Lasareff, P. Über das Gesetz der Wirkung der kurzdauernden Lichtreize auf das Auge beim Dunkelsehen. S. 845.
Leipunsky, A. s. Kondratjew.
Lenz, W. Die Wellenfunktion und Geschwindigkeitsverteilung des entarteten Gases. S. 778.
Levy, S. und Rausch v. Traubenberg, H. Über eine Intensitätsbeeinflussung der Balmerserie im Kanalstrahl durch schwache Magnetfelder. S. 435.
Lindberg, Ernst. Über die *M*-Serie des Rheniums. S. 402.
Mandel, Heinrich. Über den Zusammenhang zwischen der Einsteinschen Theorie des Fernparallelismus und der fünfdimensionalen Feldtheorie. S. 838.
Maneff, G. Über die Schwarzschildsche Gleichung der allgemeinen Relativitätstheorie. S. 421.
Margenau, Heinrich. Die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz bei hohen Stromdichten im Lichte der Sommerfeldschen Elektronentheorie. S. 259.
Masima, M. und Sachs, G. Wärmeeffekte bei der Dehnung von Messingkristallen. S. 394.
Mathur, K. G. s. Bhatnagar.
—, K. N. s. Bhatnagar.
Mukherji, K. K. s. Kar.
Nikolsky, K. Ableitung der Dispersionsformel nach der Diracschen Theorie des Elektrons. S. 709.
Oldenberg, O. Über den Zerfall von Molekülen durch Rotation. S. 563.
Parfianowitsch, I. s. Arzybyschew.
Pauli, W. s. Heisenberg.
Pestel, E. s. Weizel.
Podaschewsky, M. Über die Wirkung der plastischen Deformation auf den inneren Photoeffekt in Steinsalzkristallen. S. 362.
Pohle, K. A. s. Sauerwald.
Pose, H. s. Hoffmann.
Press, A. Über den allgemeinen thermodynamischen integrierenden Faktor der Entropiefunktion. S. 131.
Prins, J. A. Über die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten und Lösungen. S. 617.
Prokofjew, W. s. Filippov.
Quittner, Franz. Feldstärkenabhängigkeit des elektrischen Ionenleitvermögens von Einkristallen. S. 597.
Raschevsky, N. v. Zur Theorie der bei Diffusion in kleinen Tropfen entstehenden Gleichgewichtsfiguren im Zusammenhang mit dem Formproblem in der Physik. S. 297.
Rausch von Traubenberg, H. und Gebauer, R. Über den Starkeffekt II. Ordnung bei der Balmerserie des Wasserstoffs. II. S. 254.
— s. Levy.
Sachs, G. s. Masima.
— s. v. Göler.
Sauerwald, F. und Sperling, Th. Über die Beeinflussung der Umwandlungspunkte von Eisen und Stahl durch Verformung. S. 544.
— und Pohle, K. A. Über den Bruchvorgang in Eisen bei tiefen Temperaturen. S. 576.
Schardin, H. s. Cranz.
Schmid, E. und Vaupel, O. Festigkeit und Plastizität von Steinsalzkristallen. S. 308.
— s. Boas.
—, W. E. Röntgenographische Untersuchung statistischer Anisotropie in Kristallhaufwerken. S. 740.

Schober, Herbert. Eine neue Formel zur Darstellung der Helladaptation des menschlichen Auges in Abhängigkeit von Reizstärke und Wirkungszeit bei weißen Lichtreizen. S. 702.

Schüler, H. und Brück, H. Über Hyperfeinstrukturen in Triplettspektren und ihre Bedeutung für die Bestimmung von Kernmomenten. (2. Mitteilung.) S. 291.

Schulze, Bernhard. Die Anregung des sichtbaren „roten" und „blauen" Argonspektrums durch Elektronenstoß. S. 378.

Seith, W. s. v. Hevesy.

— Die Leitfähigkeit fester Bleihalogenide. S. 802.

Sen, N. R. Über die Trennung der Wasserstofflinien in parallelen und gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern. S. 673.

Sexl, Theodor. Zur wellenmechanischen Berechnung der radioaktiven Zerfallskonstanten. S. 62.

— Zur Theorie der bei der wellenmechanischen Behandlung des radioaktiven α-Zerfalls auftretenden Differentialgleichung. S. 72.

Siedentopf, H. Über ein Beleuchtungsdiagramm zur Darstellung optischer Äquivalenzen. S. 397.

Sizoo, G. J. Über das Magnetisierungsdiagramm von Eiseneinkristallen. S. 649.

Smekal, Adolf. Zur Feldstärkenabhängigkeit der Ionenleitung in Salzkristallen. S. 579.

Sommermeyer, K. Ein neues Spektrum der gasförmigen Alkalihalogenide und seine Deutung. S. 548.

Sperling, Th. s. Sauerwald.

Sponer, H. und Watson, William W. Die Molekülabsorption des Jods im Vakuumultraviolett. S. 184.

Tartakowsky, P. Über die Beugung der Elektronen. S. 416.

Tietze, W. s. Kopfermann.

Vaupel, O. s. Schmid.

Watson, William W. s. Sponer.

Weizel, W. und Pestel, E. Gesetzmäßigkeiten im Bandenspektrum des Heliums. Schwingungsquanten von He_2 und He_2^+. S. 197.

— Bandenspektren leichter Moleküle. I. S. 727.

Weyl, Hermann. Elektron und Gravitation. I. S. 330.

Whyte, L. L. Über die Eigenschaften einer einheitlichen physikalischen Theorie. I. S. 809.

Wiśniewski, Felix Joachim v. Über eine mögliche Interpretation des elektromagnetischen Feldes des Lichtes. S. 713.

Zaycoff, Raschco. Zu der neuesten Formulierung der Einsteinschen einheitlichen Feldtheorie. S. 717.

— Herleitung der Dirac-Whittakerschen Wellengleichungen aus der Einsteinschen einheitlichen Feldtheorie. S. 862.